



SKRIPSI – TK141581

**KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM TERNER
EUGENOL + β – CARYOPHYLLENE + LARUTAN NAOH
PADA TEMPERATUR 303,15 K DAN PADA TEKANAN
ATMOSFERIK**

**Oleh :
Nicholas Nehemia
NRP. 02211440000069**

**Luh Ayu Maharani Wiyasa
NRP. 02211440000119**

**Dosen Pembimbing
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
NIP. 1963 01 22 1987 01 1001
Annas Wiguno, ST.,MT
NIP. 1989 11 25 2015 04 1001**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2018**



FINAL PROJECT - TK141581

**TERNARY LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF
EUGENOL + β -CARYOPHYLLENE + NaOH SOLUTION
SYSTEM AT TEMPERATURE OF 303,15 K AND
ATMOSPHERIC PRESSURE**

**By :
Nicholas Nehemia
NRP. 02211440000069**

**Luh Ayu Maharani
NRP. 02211440000119**

**Advisors
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
NIP. 1963 01 22 1987 01 1001
Annas Wiguno, ST.,MT
NIP. 1989 11 25 2015 04 1001**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2018**

LEMBAR PENGESAHAN

KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM TERNER EUGENOL + β - CARYOPHYLLENE + LARUTAN NAOH PADA TEMPERATUR 303,15 K DAN PADA TEKANAN ATMOSFERIK

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Sarjana Teknik Kimia pada Program Studi S-1
Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:

Nicholas Nehemia

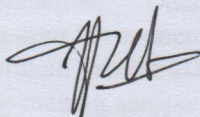
02211440000069

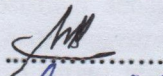
Luh Ayu Maharani Wiyasa

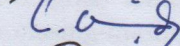
02211440000119

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
(Pembimbing I)
2. Annas Wiguno, S.T., M.T.
(Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA
(Penguji I)
4. Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.
(Penguji II)
5. Dr. Ir. Sri Rahmania Juliastuti, M. Eng.
(Penguji III)













SURABAYA
JULI 2018



KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM TERNER EUGENOL + β -CARYOPHYLLENE + LARUTAN NaOH PADA TEMPERATUR 303,15 K DAN PADA TEKANAN ATMOSFERIK

Nama : Nicholas Nehemia (02211440000069)
Luh Ayu Maharani W. (02211440000119)
Departemen : Teknik Kimia ITS
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
Annas Wiguno, S.T., M.T.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan data kesetimbangan cair-cair sistem terner Eugenol + β -caryophyllene + Larutan NaOH yang diukur pada suhu 303,15 K. Peralatan yang digunakan adalah *equilibrium cell* yang dilengkapi dengan jaket pemanas. Jaket pemanas dialiri air yang disirkulasi melalui *waterbath* untuk menjaga suhu kesetimbangan. Data kesetimbangan diperoleh dengan mengaduk campuran komponen murni tersebut selama 4 jam dan kemudian didiamkan selama 20 jam agar kondisi kesetimbangan tercapai. Masing-masing sampel diambil secara terpisah untuk dianalisa komposisinya sebagai komposisi kesetimbangan menggunakan *Gas Chromatography*. Dari eksperimen pada sistem tersebut diperoleh diagram terner dengan tipe Treyball II. Data yang diperoleh dari masing-masing sistem dikorelasikan dengan persamaan NRTL dan UNIQUAC yang memberikan RMSD dari komposisi kesetimbangan masing-masing sebesar 4,27% dan 7,09%.

Kata kunci: Kesetimbangan Liquid - Liquid, Eugenol, β -caryophyllene, Larutan NaOH, NRTL, UNIQUAC

Halaman ini sengaja dikosongkan

TERNARY LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF EUGENOL + β -CARYOPHYLLENE + NaOH SOLUTION SYSTEM AT TEMPERATURE OF 303,15 K AND ATMOSPHERIC PRESSURE

Name : Nicholas Nehemia (02211440000069)
Luh Ayu Maharani W. (02211440000119)
Departement : Chemical Engineering ITS
Advisors : Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
Annas Wiguno, S.T., M.T.

ABSTRACT

The liquid-liquid equilibrium (LLE) data of ternary Eugenol + β -caryophyllene + NaOH solution was measured at temperature of 303,15 K using equilibrium cell equipped with jacketed heater. The experiment was started by adding certain compositions of ternary mixture into equilibrium cell and stirred by magnetic stirrer for 4 hours, then it was allowed to settle for 20 hours in order to separate into, organic and aqueous phases completely. The temperature of equilibrium cell was maintained at 303,15 K using circulated water through waterbath. The compositions of each phase were analyzed using Gas Chromatography. Eugenol + β -caryophyllene + NaOH Solution system exhibited Treyball type II phase behavior from immiscible area. The experimental data were correlated using NRTL and UNIQUAC giving RMSD between experimental composition and calculated ones of 4,27% and 7,09%.

Keywords: Liquid-liquid Equilibria, Eugenol, β -caryophyllene, NaOH Solution, NRTL, UNIQUAC

Halaman ini sengaja dikosongkan

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Esa karena berkat dan karunia-Nya yang telah memberi segala kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan Skripsi ini yang berjudul **"Keseimbangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol + B – Caryophyllene + Larutan Naoh Pada Temperatur 303,15 K dan pada Tekanan Atmosferik"**.

Keberhasilan penulisan Skripsi ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang setulus-tulusnya kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng selaku Dosen Pembimbing I dan Kepala Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
2. Bapak Annas Wiguno. S.T.,M.T selaku Dosen Pembimbing II Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
3. Bapak Dr. Juwari, S.T., M.Eng., selaku Kepala Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
4. Ibu Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., M.T. selaku Koordinator Program Studi S1 Jurusan Teknik Kimia.
5. Orang Tua dan keluarga kami yang telah banyak memberikan dukungan baik moral maupun spiritual.
6. Ibu Rizky Tetrisyanda. S.T. M.T., Diana Rahmawati, Retno KHS, Rendra Panca Anugraha, dan Irwan Hidayatulloh yang telah banyak membantu selama proses praktikum dan penyusunan skripsi ini.

7. Komang, Pradhana, Fya, Claudya, Ismail, Alda, Nisrina, Bagus, atas dukungan dan hiburan yang diberikan selama di Laboratorium Termodinamika.
8. Semua pihak yang telah membantu penyelesaian laporan skripsi ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Semoga segala kebaikan dan dukungan yang telah diberikan mendapat balasan dari Tuhan Yang Maha Esa. Penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Akhirnya semoga tugas akhir ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi Penulis dan Pembaca khususnya.

Surabaya, 26 Juli 2018

Penyusun

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR TABEL.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian	6
1.4 Manfaat Penelitian.....	6
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Kajian Literasi.....	7
2.2 Eugenol	8
2.3 <i>β-Caryophyllene</i>	10
2.4 NaOH	12
2.5 Kesetimbangan Cair-Cair (LLE)	13
2.6 Koefisien Aktivitas dari Teori Regular Solution	16
2.7 Korelasi Koefisien Aktivitas Fase Cair	18
2.7.1 Persamaan NRTL (<i>Non Random Two Liquid</i>).....	19
2.7.2 Persamaan UNIQUAC (<i>Universal Quasi-Chemical</i>).....	20
2.8 Perhitungan Deviasi Hasil Eksperimen dan Prediksi	22
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	25
3.1. Peralatan Percobaan	25
3.2 Bahan Yang Digunakan.....	26
3.3. Ruang Lingkup Penelitian	27
3.4 Prosedur Penelitian.....	27
3.4.1 Penelitian.....	27
3.4.2 Analisa Komposisi	27
3.4.2.1 Kromatografi Gas	27
3.4.3 Korelasi Persamaan NRTL dan UNIQUAC	28
3.5 Diagram Alir Metodologi Penelitian	31

3.5.1 Diagram Alir Metode Penelitian.....	31
3.5.2 Diagram Perhitungan Koefisien Aktivitas dan Fitting Parameter.....	32
BAB 4 PEMBAHASAN	37
4.1 Hasil Eksperimen	38
4.2 Korelasi Parameter Biner.....	44
4.3 Hasil Korelasi Komposisi Keseimbangan	46
4.4 Distribution Coefficient dan Separation factor	51
BAB 5 KESIMPULAN.....	57
DAFTAR PUSTAKA	59
DAFTAR NOTASI.....	65
APPENDIKS	
LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1 Standar Mutu Minyak Cengkeh	3
Tabel 2.1 Properti Eugenol	9
Tabel 2.2 Properti β -Caryophyllene	12
Tabel 2.3 Properti NaOH	13
Tabel 4.1 Data Kesenjangan Cair-Cair Eugenol (1) + β - caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik...	40
Tabel 4.2 Parameter Struktural r_i dan q_i yang Digunakan pada Korelasi UNIQUAC	45
Tabel 4.3 Parameter Interaksi Biner Persamaan UNIQUAC dan NRTL Sistem Eugenol (1) + β - caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik...	45
Tabel 4.4 Hasil Korelasi Kesenjangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik dengan Persamaan NRTL	47
Tabel 4.5 Hasil Korelasi Kesenjangan Cair-Cair Sistem Terner Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik dengan Persamaan UNIQUAC	48
Tabel 4.6 Distribution Coefficient Eugenol (D1)	52
Tabel 4.7 Distribution Coefficient β -caryophyllene	53
Tabel 4.8 Separation Factor (S)	55

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Eugenol.....	8
Gambar 2.2	Struktur Bangun β -Caryophyllene	11
Gambar 2.3	Struktur NaOH	12
Gambar 2.4	Kesetimbangan Fase	15
Gambar 3.1	Alat Eksperimen	26
Gambar 3.5.1	Diagram Alir Penelitian.....	31
Gambar 3.5.2	Fitting Parameter Interaksi dengan Menggunakan Persamaan NRTL.....	32
Gambar 3.5.3	Fitting Parameter Interaksi dengan Persamaan UNIQUAC	33
Gambar 3.5.4	Diagram Alir Perhitungan Komposisi Kesetimbangan	35
Gambar 4.1	Diagram Terner Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik.....	41
Gambar 4.2	Distribusi Eugenol dan β -caryophyllene pada Fasa Organik Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik.....	42
Gambar 4.3	Distribusi Eugenol dan β -caryophyllene pada fasa aqueous sistem Eugenol (1) + β - caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik.....	43
Gambar 4.4	Grafik Terner Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik dengan Persamaan NRTL; Data Eksperimen (■) Data Korelasi NRTL (▲)	49

Gambar 4.5	Grafik Ternern Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik dengan Persamaan UNIQUAC; Data Eksperimen (■) Data Korelasi UNIQUAC (▲)50
Gambar 4.6	Koefisien Distribusi sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) dengan Konsentrasi larutan NaOH 0.2 M – 2 M pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik54
Gambar 4.7	Separation Factor sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) dengan Konsentrasi larutan NaOH 0.2 M – 2 M pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik56

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Minyak atsiri atau yang disebut juga dengan *essential oils*, *etherial oils*, atau *volatile oils* adalah salah satu komoditi yang memiliki potensi besar di Indonesia. Minyak atsiri adalah kelompok besar minyak nabati yang berwujud cairan kental pada suhu ruang namun mudah menguap sehingga memberikan aroma yang khas. Minyak atsiri dapat dihasilkan dari berbagai tanaman, seperti akar, batang, ranting, daun, bunga, atau buah dan merupakan campuran dari senyawa – senyawa volatile yang dapat diperoleh dengan distilasi, pengepresan atau pun ekstraksi (Nurhaen et.al, 2016). Minyak atsiri merupakan bahan dasar dari wangi-wangian atau minyak gosok (untuk pengobatan) alami dan juga merupakan minyak yang mudah menguap dan banyak digunakan dalam industri sebagai pemberi aroma dan rasa. Nilai jual dari minyak atsiri ini sendiri sangat ditentukan oleh kualitas minyak dan kadar komponen utamanya. Ekspor minyak atsiri Indonesia ke dunia meningkat dari tahun 2009 sampai tahun 2013, yaitu USD 91 juta sampai USD 123 juta, menempatkan Indonesia di peringkat 9 eksportir terbesar di dunia (Departemen Pertanian, 2007).

Salah satu tumbuhan penghasil minyak atsiri yang banyak dibudidayakan di Indonesia adalah cengkeh (*Syzygium aromaticum*). Negara Indonesia merupakan penghasil cengkeh terbesar di dunia di mana produksi minyak cengkeh Indonesia pada tahun 2007 sekitar 2.500 ton dengan perkiraan pemakaian dunia sekitar 3.500 ton/tahun (Mulyadi, 2008). Kadar minyak dari pohon cengkeh yang terdapat pada bunga berkisar 10 – 20%, pada gagangnya sekitar 5 – 10% dan pada daun cengkeh sekitar 1 – 4% (Santoso et.al., 2012). Dari semua bagian cengkeh tersebut yang paling ekonomis adalah ekstrak bagian daunnya. Oleh karena itu

jenis minyak cengkeh yang umum diperjual belikan adalah minyak daun cengkeh (*clove leaf oil*).

Minyak cengkeh tersusun dari 23 komponen berbeda yang hingga saat ini telah diidentifikasi. Komponen tersebut meliputi campuran hidrokarbon misalnya terpen, seskuiterpen, dan sebagainya; persenyawaan hidrokarbon beroksigen (*oxygenated hydrocarbon*) misalnya alcohol, ester, ether, keton, lactone, fenol, fenol ether, dan sebagainya; dan sejumlah kecil residu tidak menguap misalnya paraffin dan lilin. Minyak daun cengkeh terdiri atas dua komposisi utama, yaitu eugenol sekitar 80 – 90% dan β -caryophyllene sekitar 10-20% (Muchalal dan Rahayu, 2002). Senyawa eugenol termasuk dalam golongan persenyawaan hidrokarbon beroksigen. Eugenol berupa cairan tidak berwarna, beraroma khas, dan mempunyai rasa pedas yang banyak dimanfaatkan dalam industri *fragrance* dan *flavor* karena memiliki aroma yang khas dan industri farmasi karena bersifat antiseptik (Bangkit et al., 2012). Persenyawaan hidrokarbon beroksigen (non terpen) tersebut merupakan penyebab utama bau wangi dalam minyak atsiri, sedangkan terpen dan seskuiterpen mudah mengalami proses oksidasi dan resinifikasi di bawah pengaruh cahaya dan udara atau pada kondisi penyimpanan yang kurang baik sehingga merusak bau serta menurunkan kelarutan minyak dalam alkohol. Oleh karena itu penghilangan terpen akan meningkatkan kualitas minyak atsiri. Salah satu senyawa golongan terpen adalah β -Caryophyllene dengan kandungan sebesar 10% di dalam minyak atsiri (Ketaren, 1985).

Kualitas minyak daun cengkeh ditentukan oleh kandungan eugenol dimana semakin tinggi konsentrasi eugenol dalam minyak daun cengkeh maka semakin mahal harganya (Departemen Pertanian, 2007). Menurut standar USP (*United States Pharmacopeia*), untuk dapat diperdagangkan di perdagangan internasional, eugenol harus memiliki tingkat kemurnian lebih besar dari 98%. Kadar kemurnian eugenol menentukan harga jual minyak di pasar internasional. Spesifikasi

mutu minyak cengkeh menurut SNI 06-2387-2006 adalah sebagai berikut :

Tabel 1. 1 Standar Mutu Minyak Cengkeh (Sumber: SNI 06-4267-1996)

Jenis Uji	Satuan	Persyaratan
Keadaan :		
- Warna	-	Tak berwarna-kuning
- Bau	-	muda
		Khas minyak cengkeh
Bobot Jenis 20°C / 20°C	-	1,030-1,060
Indeks bias pada (ⁿ D ₂₀)	-	1,527-1,535
Kelarutan dalam etanol 70%	-	1:2 jernih
Eugenol Total	%, v/v	80-95%
Beta caryophyllene	%	5-10%

Untuk dapat memenuhi standar minyak atsiri di atas, maka perlu dilakukan proses pemisahan *β-Caryophyllene* dari minyak dengan deterpenasi. Deterpenasi merupakan teknik pemisahan minyak atsiri dengan terpen dengan menggunakan pelarut. Pelarut yang digunakan berupa pelarut organik seperti alkohol, hexan, eter dan sebagainya. Proses pemisahan menggunakan prinsip perbedaan massa jenis minyak dengan terpen. Metode umum pemisahan atau pengurangan terpen yang digunakan yaitu destilasi bertingkat dalam kondisi vakum, ekstraksi secara selektif dengan menggunakan pelarut (cair – cair), dan kromatografi menggunakan gel silica. Pemisahan dengan distilasi memiliki kelemahan, dimana suhu operasi distilasi tinggi dan dapat mengakibatkan minyak terdegradasi. Di samping itu, tidak semua impurities yang terdapat di dalam minyak dapat dihilangkan dengan distilasi. Meningkatnya kebutuhan produk *temperature-sensitive*, produk dengan kemurnian yang lebih tinggi, peralatan yang lebih efisien, dan ketersediaan pelarut dengan selektivitas yang tinggi telah mengakibatkan ekstraksi *liquid-liquid* telah berkembang cepat

pada beberapa tahun terakhir. Maka dari itu, metode yang paling banyak digunakan adalah ekstraksi, dimana pelarut yang digunakan adalah pelarut polar dan non polar dimana fraksi terpen akan terlarut dalam pelarut non polar dan fraksi non terpen akan larut dalam pelarut polar (Sinuraya, 2013).

Ekstraksi merupakan metode pemisahan satu atau lebih senyawa yang diinginkan dari larutan atau padatan yang mengandung campuran senyawa – senyawa tersebut secara fisik atau pun kimiawi (Hunt, 1998). Pada proses tersebut padatan atau larutan akan berkontak dengan cairan pelarut sehingga padatan atau larutan akan berkontak dengan cairan pelarut sehingga padatan atau larutan yang lebih mudah berikatan dengan pelarut akan larut dalam pelarut tersebut (Parker, 1994). Kelarutan suatu senyawa dalam pelarut tergantung dari gugus – gugus yang terikat pada pelarut tersebut. Pelarut yang mempunyai gugus hidroksil (alkohol) dan karbonil (keton) termasuk pelarut polar, sedangkan hidrokarbon termasuk pelarut non – polar. Senyawa yang polar akan larut dalam pelarut polar sedangkan senyawa non – polar hanya larut dalam pelarut non – polar.

Dari penelitian sebelumnya dengan sistem terner Eugenol dan β -Caryophyllene tidak dapat dipisahkan. Karena kemiripan sifat dari eugenol dan β -Caryophyllene maka dibutuhkan pelarut campuran untuk memisahkan eugenol dan β -Caryophyllene.

Untuk proses pemisahan Eugenol dengan β -Caryophyllene digunakan larutan NaOH. NaOH sudah banyak digunakan untuk isolasi eugenol dengan cara ekstraksi. NaOH bereaksi dengan eugenol membentuk garam Na-eugenolat, dan NaOH tidak bereaksi dengan β -Caryophyllene. (Friends, 2012). Pada sistem ini air digunakan sebagai pelarut NaOH.

Hingga saat ini ketersediaan data kesetimbangan masih terbatas, baik untuk jenis sistem fluida maupun rentang operasinya. Untuk mengatasi keterbatasan ini, dilakukan upaya mendapatkan data secara eksperimen dengan mengkorelasikan persamaan NRTL dan UNIQUAC sehingga diperoleh data – data kesetimbangan. Dengan adanya data kesetimbangan ini maka

diharapkan dapat menjadi dasar perancangan alat ekstraksi sehingga di kemudian hari Indonesia dapat menciptakan teknologi berdaya saing tinggi untuk mengolah minyak cengkeh menjadi senyawa turunannya untuk memenuhi kebutuhan industri dalam negeri dan serta menjadi *decision maker* perdagangan minyak cengkeh internasional bersama sumber daya alamnya yang melimpah.

Kemudian berdasarkan hasil studi literature, telah banyak penelitian yang menyajikan data – data kesetimbangan dari minyak atsiri, antara lain sistem terner limonene + etanol + air (Chafer et.al, 2004), linalool + etanol + air (Chafer et.al, 2005), β -*Caryophyllene* + etanol + air (Kuswandi et.al, 2009), dan eugenol + etanol + air (Kuswandi dan Naryono E, 2011), eugenol + isopropanol + air (Ardyani dan Pramudia, 2012), Eugenol + 1-propanol + air (Sholeh dan Veronika, 2014). Namun belum ada penelitian mengenai kesetimbangan sistem quaterner eugenol + β -*Caryophyllene* + etanol + n-Hexane dan sistem eugenol + β -*Caryophyllene* + NaOH + air. Data kesetimbangan sistem ini diperlukan untuk mengetahui distribusi komposisi eugenol, β -*Caryophyllene*, larutan NaOH yang dapat digunakan sebagai data pendukung studi proses ekstraksi untuk memperoleh *terpeneless clove oil*.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas, maka rumusan masalah yang diambil pada penelitian ini sebagai berikut:

1. Penelitian ini diharapkan mampu menghasilkan data kesetimbangan fase isothermal LLE untuk campuran sistem yang mengandung eugenol, β -*Caryophyllene*, dan larutan NaOH karena ketersediaan data untuk sistem ini masih minim.
2. Kesetimbangan cair-cair merupakan dasar/konsep dari proses ekstraksi/pemurnian sehingga diharapkan dapat memperoleh pelarut yang baik untuk meningkatkan kemurnian dari eugenol.

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan perumusan masalah tersebut, maka tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Memperoleh data kesetimbangan dari fasa cair-cair dari sistem yang mengandung eugenol + β -Caryophyllene + larutan NaOH pada temperatur 303,15 dan pada tekanan atmosferik.
2. Mengkorelasikan data yang didapatkan dengan menggunakan model NRTL dan UNIQUAC.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diperoleh dari penelitian ini adalah mendapatkan data kesetimbangan cair – cair sistem ternary eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH yang dapat dijadikan sebagai acuan pada perancangan kolom ekstraksi minyak atsiri pada dunia industri.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Kajian Literasi Liquid-Liquid Equilibrium

Berikut ini merupakan beberapa penelitian yang pernah dilakukan dengan tema kesetimbangan cair-cair diantaranya yaitu :

1. Chafer, et al. (2004) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner *limonene* + etanol + air dan citral+etanol+air pada rentang temperatur 293.15K – 323.15K pada tekanan atmosferik.
2. Chafer, et al. (2005) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner *linalool* + etanol + air pada rentang temperatur 293.15K – 323.15K pada tekanan atmosferik.
3. Wenqiang, et. al. (2007) melakukan eksperimen untuk membandingkan metode ekstraksi minyak cengkeh dengan karbon dioksida superkritis dan metode ekstraksi lainnya.
4. Li dan Tamura (2008) melakukan eksperimen kesetimbangan liquid-liquid untuk air + terpen + 1-propanol atau 1-butanol pada temperature 298.15K.
5. Goto, et al. (2009) melakukan eksperimen mengenai fraksinasi minyak yuzu dengan menggunakan kolom ekstraksi CO₂ superkritis.
6. Kuswandi, et al. (2009) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk β -*Caryophyllene* + ethanol + air pada rentang temperatur antara 303-323K. Parameter kesetimbangan yang digunakan yaitu persamaan UNIQUAC dan NRTL.
7. Kuswandi dan Naryono (2011) melakukan eksperimen untuk memprediksikan komposisi kesetimbangan sistem

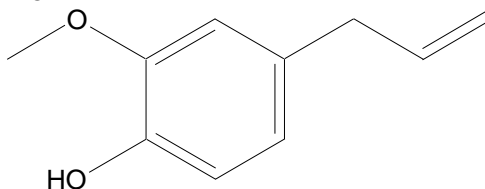
eugenol + etanol + air pada rentang temperatur 303.15 – 323.15K.

8. Winkelman, et al. (2009) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair biner, terner dan quartener dalam campuran 1-butanol, asam oleat, air dan n-heptana.

2.2 Eugenol

Eugenol atau fenilpropena, suatu guaiakol rantai bersubstitusi alil. Eugenol merupakan anggota dari kelas senyawa kimia fenilpropanoid. Eugenol mempunyai nama IUPAC 2-metoksi-4-(2-propenil) fenol. Eugenol dapat diekstrak dari minyak esensial tertentu terutama dari minyak cengkeh, buah pala, kayu manis, kemangi, dan daun teluk. Eugenol sedikit larut dalam air dan larut dalam pelarut organik. Senyawa ini memiliki rasa pedas, aromanya seperti cengkeh (Pavithra, 2014).

Eugenol yang menjadi dasar atas aroma cengkeh. Eugenol merupakan komponen utama dalam minyak esensial yang diekstrak dari cengkeh, total kandungannya 72–90%. Rumus bangun dan properti dari eugenol ditunjukkan pada Gambar 2.2 dan Tabel 2.2 sebagai berikut :



Gambar 2. 1 Struktur Eugenol

Tabel 2. 1 Properti Eugenol

Formula	$C_{10}H_{12}O_2$
Berat Molekul	164,20 g/mol
Berat Jenis	1,06 g/cm ³
Titik Didih	254°C
Bentuk	Cair
Warna	kuning pucat
Titik Leleh	-7.5 °C
Kelarutan (air)	2,46 g/L (pada 25°C)
Keasaman (pKa)	10,19 (pada 25°C)
Flash Point	104°C
Tekanan Uap	0,0221 mmHg (pada 25°C)
Tegangan Permukaan	30,929 dyne/cm

Eugenol larut dengan alkohol, kloroform, eter, minyak, larut dalam asam asetat glasial, di cairan hidoksida alkali. Eugenol merupakan komponen dari minyak cengkeh dan minyak esensial lainnya. Eugenol memainkan peran penting dalam kesehatan gigi dan mulut persiapan. Eugenol digunakan sebagai bumbu, iritan, sensitizer dan anestesi lokal. Langsung penerapan eugenol untuk jaringan pulpa dapat mengakibatkan kerusakan luas jaringan. Kemampuan sealer endodontik berbasis ZOE untuk mempengaruhi penyembuhan jaringan periapikal dianggap dalam pandangan eugenol anti-inflamasi dan beracun sifat. Eugenolcontaining bahan gigi sering digunakan dalam klinis kedokteran gigi. Ketika zinc oxide-eugenol (ZOE) diterapkan pada rongga dentin, jumlah kecil dari eugenol menyebar melalui dentin ke pulpa. konsentrasi rendah eugenol mengerahkan efek anestesi anti-inflamasi dan lokal pada pulpa gigi. Eugenol dan minyak esensial juga telah diamati memiliki membran menstabilkan properti pada synaptosomes, eritrosit dan tiang sel (Pavithra, 2014).

Eugenol digunakan dalam minyak wangi, penyedap, minyak esensiil dan dalam obat sebagai antiseptik dan anastesi lokal. Eugenol merupakan bahan kunci dalam rokok kretek (cengkeh) Indonesia. Eugenol digunakan dalam produksi isoeugenol untuk pembuatan vanillin, meskipun demikian vanillin yang paling baik kini diproduksi dari fenol atau dari lignin.

Eugenol dapat dikombinasikan dengan seng oksida untuk membentuk suatu bahan yang dikenal sebagai seng oksida eugenol yang memiliki aplikasi-aplikasi restoratif dan prostodontik dalam kedokteran gigi. Turunan Eugenol atau turunan metoksifenol dalam klasifikasi yang lebih luas digunakan dalam minyak wangi dan penyedap. Senyawa ini digunakan dalam meracik atraktan serangga dan penyerap UV, analgesik, biosida, dan antiseptic (Pavithra, 2014).

2.3 *β -Caryophyllene*

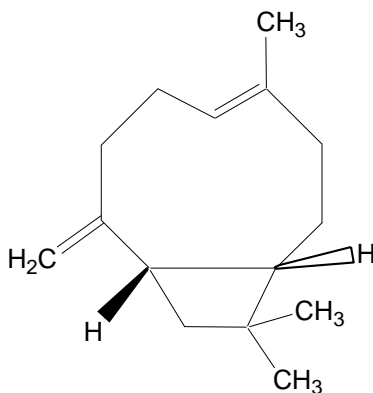
β -Caryophyllene ($C_{15}H_{24}$) atau biasa disebut fengan kariofilena merupakan senyawa seskueterpena alami dan unsur dari minyak atsiri terutama minyak daun cengkeh, minyak dari batang dan bunga *Syzygium aromaticum* (cengkeh) yang merupakan bunga khas dari pulau Maluku (Ghelardini et.al, 2001). Cengkeh biasa digunakan sebagai rempah dan di hasilkan di Indonesia, India, Madagaskar, Zanzibar, Pakistan, dan Srilanka. Senyawa seskueterpena terbanyak terdapat dalam minyak daun cengkeh dengan kadar mencapai 10%. *β -Caryophyllene* ini merupakan zat kimia yang volatil, memiliki warna bening hingga kekuningan, memiliki rasa pedas dan aroma khas. Rumus bangun dan property dari *β -caryophyllene* ditunjukkan pada Gambar 2.3 dan Tabel 2.3.

β -Caryophyllene banyak ditemukan sebagai campuran pada isocaryophyllene dan *α -humulene* (*α -Caryophyllene*), sebuah isomer cincin terbuka. *β -Caryophyllene* didapatkan dari banyak sumber dan dengan komposisi sebagai berikut : pada marijuana dan tanaman ganja 3,8 – 37,5% (Gertsch et.al, 2008), jintan hitam 7.8% (Singh et.al, 2006), cengkeh 1,7% - 19,5%

(Ghelardini et.al, 2001), bunga kenanga 3.1% - 10,7%, oregano 4.9% - 15.7% (Calvo et.al, 2009), Lavender 4,62 % (Prashar et.al, 2004), rosemary 0.1 – 8.3% (Jamshidi et.al, 2009).

Pada umumnya β -Caryophyllene dapat digunakan sebagai obat karena memiliki zat anti inflamasi dan efek anestasi lokal (Martin et al, 1993) dan potensi anti kanker (Kubo et al, 1996). β -Caryophyllene atau senyawa turunannya dapat digunakan sebagai pemikat kumbang jantan (*Collops vittatus*), bahan kosmetik, bahan dasar membuat antibiotik, anti karsinogenik, anti bakteri karies gigi, anti jerawat, insektisida biologi, dan penghambat tumbuhnya tanaman patogen (*Botrytis cinerea*) (Nagar, 2000).

Identifikasi bahaya dari β -Caryophyllene adalah dapat menyebabkan iritasi pada kulit, berbahaya, menyebabkan kerusakan paru-paru apabila tertelan (MSDS β -Caryophyllene).



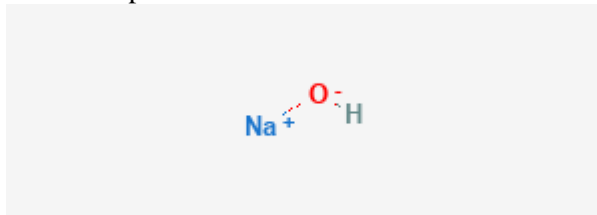
Gambar 2. 2 Struktur Bangun β -Caryophyllene

Tabel 2. 2 Properti β -Caryophyllene (Sumber : MSDS Advanced Biotech)

Formula	C ₁₅ H ₂₄
Berat Molekul	204.36 g/mol
Berat Jenis	0.9052 g/ml
Titik Didih	268 °C
Bentuk	Cair
Warna	Tidak Berwarna-kuning pucat
Flash Point	96 °C

2.4 Natrium Hidroksida

Natrium hidroksida adalah substansi yang kaustik yang digunakan untuk menetralkan asam dan menghasilkan garam natrium. Pada suhu ruangan, NaOH adalah padatan kristal tak berbau yang menyerap kelembapan udara. Ketika dilarutkan dalam air atau dinetralkan dengan asam, akan mengeluarkan panas yang cukup untuk menyalakan material yang mudah terbakar. NaOH sangat korosif. NaOH digunakan dalam bentuk padatan atau larutan 50%. NaOH umumnya digunakan untuk membuat sabun, kertas, peledak, pewarna, dan produk petroleum. NaOH juga digunakan dalam pembuatan kain katun, pencucian, *bleaching*, dan pembersihan logam. Struktur bangun NaOH dan properti NaOH dapat dilihat di Gambar 2.4 dan Tabel 2.4.



Gambar 2. 3 Struktur NaOH

Tabel 2. 3 Properti NaOH

Berat Molekul	39.997 gr/ gmol
Rumus Molekul	NaOH
Nama Molekul	Natrium Hidroksida
Titik Leleh	323°C
Titik Didih	1388°C
Density	2.1 g/cm ³
Flash Point	Non Combustible
Solubilitas pada Air	1 gr /7.2 mL air

2.5 Keketimbangan Cair-Cair (LLE)

Beberapa larutan memiliki sifat terlarut sebagian dan beberapa lainnya tidak saling larut. Fenomena larutan yang terlarut sebagian diamati tidak hanya pada sistem campuran biner saja tetapi pada campuran terner bahkan lebih. Fenomena larutan yang terlarut sebagian dikenal juga sebagai pemisahan fase. Kriteria termodinamika yang mengindikasikan pemisahan fase dipahami dengan baik terlepas dari jumlah komponen, tetapi kebanyakan masih terbatas pada sistem biner saja. Analisis kestabilan pada sistem biner menjelaskan bahwa pemisahan fase terjadi ketika :

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} + RT\left(\frac{1}{x_1}\right) + \left(\frac{1}{x_2}\right) < 0 \quad (2.5.1)$$

Dimana G^E adalah *molar excess Gibbs energy* dari campuran biner. Untuk mengilustrasikan persamaan (2.5.1) dengan mempertimbangkan kasus yang paling sederhana, maka :

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (2.5.2)$$

A adalah koefisien empirik karakteristik campuran biner. Dengan mensubstitusi persamaan 2 ke persamaan 1, didapatkan kesimpulan bahwa pemisahan fase terjadi ketika :

$$A > 2RT \quad (2.5.3)$$

Dengan kata lain apabila $A < 2RT$ maka dua komponen tersebut merupakan campuran yang saling larut, dan hanya

terbentuk satu fase. Sedangkan apabila $A > 2RT$ maka terbentuk dua fase karena dua komponen tersebut merupakan campuran yang terlarut sebagian (Poling *et al*, 2001).

Sejumlah proses pemisahan yang penting dalam industri seperti absorpsi, ekstraksi, dan distilasi merupakan proses kontak dua fase. Bila fase-fase tersebut tidak berada dalam kesetimbangan maka akan terjadi transfer massa antar fase. Pada proses transfer massa, Laju transfer masing-masing komponen tergantung dari *driving force*, dalam hal ini adalah besarnya penyimpangan sistem dari suatu kesetimbangan. Dengan demikian dalam penentuan laju transfer massa memerlukan data kesetimbangan dari sistem tersebut. Kesetimbangan merupakan kondisi statis di mana secara makroskopis tidak ada perubahan properti sistem terhadap waktu.

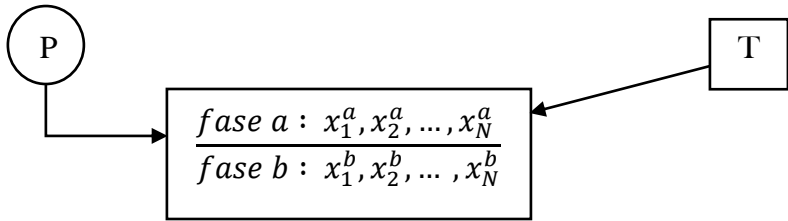
Kesetimbangan termodinamika merupakan terdistribusinya komponen dalam semua fase pada harga potensial kimia (μ) tertentu sehingga terjadi kesamaan potensial kimia masing-masing komponen dalam semua fase yang berada dalam kesetimbangan. Untuk sistem yang membentuk dua fase, misalkan fase a dan fase b, maka harus memenuhi 3 kriteria kesetimbangan termodinamika, yaitu :

$$\text{Kriteria I} : T^a = T^b \quad (2.5.4)$$

$$\text{Kriteria II} : P^a = P^b \quad (2.5.5)$$

$$\text{Kriteria III} : \mu^a = \mu^b, i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5.6)$$

Berikut ini ditinjau suatu sistem tertutup yang terdiri dari 2 fase dalam kesetimbangan ditampilkan di Gambar 2.5. Di dalam sistem tertutup ini, tiap fase merupakan sistem terbuka satu sama lain sehingga proses perpindahan massa antar fase dapat terjadi secara bebas.



Gambar 2. 4 Kestimbangan Fase

Namun, tidak semua sistem memiliki kesamaan potensial kimia pada temperatur dan tekanan tertentu pada kondisi kesetimbangan yang sebenarnya. Kriteria III atau yang disebut juga kriteria isoaktivasi, hanya merupakan syarat perlu (*necessary condition*) dan bukan syarat cukup (*sufficient condition*) bagi kesetimbangan mengingat bahwa kesamaan potensial tidak selalu terjadi pada kondisi kesetimbangan. Kondisi kesetimbangan yang sebenarnya terjadi jika dan hanya jika energi Gibbs pencampuran (*Gibbs energy of mixing*), $\Delta_m G$ atau ΔG memiliki nilai minimum (Wibawa, 2012).

Kriteria potensial kimia dapat dituliskan dalam bentuk fugasitas maupun aktivitas, dimana aktivitas fase cair di fase a (disebut fase ekstrak) sama dengan aktivitas fase cair di fase b (disebut fase rafinat).

$$\hat{f}_i^a = \hat{f}_i^b \quad (2.5.7)$$

$$(\gamma_i x_i)^a = (\gamma_i x_i)^b \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5.8)$$

Di mana i merupakan komponen spesifik dari campuran.

Perhitungan kesetimbangan fase pada dasarnya bertujuan untuk menentukan komposisi setiap komponen dalam fase-fase kesetimbangan. Seperti yang telah dinyatakan di atas, pada kondisi kesetimbangan harga ΔG sistem mencapai minimum. Dalam perhitungan, kondisi ΔG lebih mudah dinyatakan dalam bentuk tak berdimensi, $(\Delta G/RT)$ karena bisa dihubungkan langsung dengan besaran tak berdimensi energy gibbs eksess, (G^E/RT) menurut hubungan :

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \left(\frac{G^E}{RT}\right) + \sum x_i \ln x_i \quad (2.5.9)$$

Suku ($\Delta G/RT$) memiliki hubungan secara langsung dengan temperatur, komposisi, dan koefisien aktivitas. Ekspresi yang menghubungkan ($\Delta G/RT$) dengan komposisi kesetimbangan khususnya LLE dapat dirumuskan dalam berbagai model persamaan antara lain NRTL dan UNIQUAC, yang masing-masing mempunyai parameter sendiri. Kedua model persamaan tersebut dapat diaplikasikan untuk sistem biner, terner, atau yang lebih tinggi.

$$(\gamma_1 x_1)^a = (\gamma_1 x_1)^b \quad (2.5.10.a)$$

$$(\gamma_2 x_2)^a = (\gamma_2 x_2)^b \quad (2.5.10.b)$$

$$(\gamma_3 x_3)^a = (\gamma_3 x_3)^b \quad (2.5.10.c)$$

Kesetimbangan cair-cair (LLE) jauh lebih peka terhadap perubahan kecil koefisien aktivitas daripada kesetimbangan uap cair (VLE) karena pada kesetimbangan cair-cair, koefisien aktivitas dominan. Ketidaktekelitian kecil pada koefisien aktivitas akan menimbulkan kesalahan besar. Pengaruh perubahan temperatur dalam rentang kecil pada LLE dapat diabaikan. Sedangkan pada VLE, pengaruh temperatur sangat besar. Faktor tekanan memiliki pengaruh yang sangat kecil pada LLE dalam kondisi moderat (Poling *et al*, 2001).

2.6 Koefisien Aktivitas dari Teori Regular Solution

Pada larutan nyata, hukum Raoult merupakan pendekatan kasar pada penggunaannya dan tidak dapat memberikan hasil yang akurat; hanya dapat digunakan untuk campuran yang memiliki sifat yang mirip, seperti contohnya campuran antara n-butana/isobutana. Oleh karena itu, koefisien aktivitas berperan penting pada perhitungan fenomena kesetimbangan.

Termodinamika klasik hanya memberi sedikit informasi mengenai koefisien aktivitas dan juga besaran termodinamika tidak dapat secara langsung diamati pada suatu eksperimen, melainkan dihubungkan dengan besaran lain yang dapat diamati. Karenanya, termodinamika menghubungkan pengaruh tekanan terhadap koefisien aktivitas melalui parsial molar volume dan

pengaruh temperatur terhadap koefisien aktivitas melalui parsial molar entalpi.

Namun, ada satu persamaan termodinamika yang sangat berguna untuk menghubungkan, mengkorelasi dan memperluas data eksperimen yang terbatas: Persamaan Gibbs-Duhem. Pada penerapannya, penggunaan dari persamaan Gibbs-Duhem dapat direalisasikan dengan sangat baik melalui konsep excess Gibbs energy. Konsep excess Gibbs energi sendiri terdapat masalah yang belum dapat dipecahkan yaitu pengaruh temperatur terhadap molar excess Gibbs energi, masalah ini dikarenakan pengetahuan mengenai excess molar entropi (s^E) yang masih sedikit diketahui, sehingga ada 2 macam pendekatan yang sering digunakan:

- a. Athermal solution. Pendekatan ini mengasumsikan $g^E = -Ts^E$, dimana larutan bercampur pada suhu konstan tanpa perubahan entalpi ($h^E = 0$). Asumsi ini beranggapan bahwa pada komposisi tertentu, $\ln \gamma_i$ independen terhadap T atau g^E/RT independen terhadap T .
- b. Regular solution. Pendekatan ini mengasumsikan $g^E = h^E$, dimana larutan bercampur pada suhu konstan tanpa perubahan entropi ($s^E = 0$). Asumsi ini beranggapan bahwa pada komposisi tertentu, $\ln \gamma_i$ bervariasi terhadap $1/T$ atau g^E independen terhadap T .

Koefisien aktivitas dari teori Regular Solution pertama kali diperkenalkan oleh van der Waals, van Laar, Hildebrand, dan Scatcard. Bahwa untuk campuran biner dari molekul nonpolar, koefisien aktifitas γ_1 dan γ_2 dapat ditunjukkan sebagai berikut:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1^L \Phi_2^2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2] \quad (2.5.11)$$

$$RT \ln \gamma_2 = V_2^L \Phi_1^2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2] \quad (2.5.12)$$

dimana solubility parameter δ_i didefinisikan sebagai

$$\delta_i = c_{ii}^{1/2} = \left(\frac{\Delta U_i}{V_i^L} \right)^{1/2} \quad (2.5.13)$$

Persamaan Regular Solution yang sudah digeneralisasi untuk campuran multikomponen dapat ditunjukkan sebagai berikut:

$$RT \ln \gamma_k = V_k^L \sum_i \sum_j (A_{ik} - 1/2 A_{ij}) \Phi_i \Phi_j \quad (2.5.14)$$

dimana,
$$A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij}\delta_i\delta_j \quad (2.5.15)$$
 (Poling et.al, 2001)

2.7 Korelasi Koefisien Aktivitas Fase Cair

Model energi Gibbs seperti Wilson, NRTL, dan UNIQUAC sering digunakan untuk korelasi VLE campuran non-ideal seperti alkohol-hidrokarbon. Model ini membutuhkan parameter interaksi biner tiap pasangan antar molekulnya. Ini digunakan untuk problem campuran multi komponen. Persamaan Wilson dikemukakan oleh Wilson. Persamaan Wilson mengacu pada konsep *local composition* yang merupakan dasar dari pengembangan teori pada termodinamika molekuler untuk *liquid-solution*. Pada *liquid solution*, komposisi lokal berbeda dengan komposisi campuran secara keseluruhan, merupakan perkiraan untuk menghitung *short-range* dan *nonrandom molecular orientation* yang dihasilkan dari perbedaan ukuran molekul dan gaya intermolekuler.

Persamaan NRTL dikemukakan oleh Renon dan Prausnitz (1968). Persamaan ini diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan NRTL ini dapat digunakan untuk sistem yang larut sebagian maupun untuk sistem yang larut sempurna. Persamaan ini dapat dipakai secara luas dalam VLE, LLE, dan VLLE untuk berbagai jenis zat, misalnya campuran hidrokarbon jenuh dan spesies polar, campuran senyawa non-polar, campuran species non-polar dan polar, campuran air dan species polar, dan campuran alkohol dengan campuran spesies non-polar.

Persamaan UNIQUAC dikemukakan oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan ini pada dasarnya merupakan kelanjutan dari teori quasi-chemical dari Guggenheim untuk campuran *non-random* yang diaplikasikan untuk larutan yang mengandung molekul-molekul yang memiliki ukuran yang berbeda. Persamaan ini juga dapat digunakan untuk sistem cair yang larut sempurna maupun larut sebagian. Persamaan ini dapat diaplikasikan untuk campuran cair non-elektrolit, baik polar

maupun non-polar, seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehid, dan sebagainya.

2.7.1 Persamaan NRTL (*Non Random Two Liquid*)

Persamaan NRTL dengan 3 parameter dikemukakan oleh Renon dan Prausnitz (1968). Persamaan ini diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan NRTL ini dapat digunakan untuk sistem yang larut sebagian maupun untuk sistem yang larut sempurna. Persamaan ini dapat dipakai secara luas dalam VLE, LLE, dan VLLE untuk berbagai jenis zat, misalnya campuran hidrokarbon jenuh dan spesies polar, campuran senyawa non polar, campuran spesies non-polar dan polar, campuran air dan spesies polar, dan campuran alkohol dengan campuran spesies non-polar. Untuk sistem non-ideal yang moderat penyimpangannya sedang), persamaan ini tidak lebih baik dari persamaan Van Laar dan persamaan Margules. Tetapi untuk campuran non-ideal atau untuk larutan yang larut sebagian, persamaan ini dapat diwakili dengan data eksperimen secara cukup baik. Persamaan tersebut dinyatakan untuk sistem multikomponen sebagai berikut :

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad i,j,k=1,2,3,\dots,n \quad (2.5.16)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2.5.17)$$

Dimana $g_{ii} = g_{jj} = g_{kk} = 0$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2.5.18)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (2.5.19)$$

Koefisien aktifitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (2.5.20)$$

Keuntungan menggunakan persamaan NRTL ialah :

- Dapat mempresentasikan sistem VLE, LLE, dan VLLE dengan baik

- Memiliki keandalan yang lebih konsisten daripada Van Laar dan Margules untuk campuran non-ideal
- Dapat digunakan untuk sistem dengan komponen yang *partial miscible*

Sedangkan kelemahan dari model NRTL ialah:

- Model NRTL membutuhkan tiga parameter yang disesuaikan
- Kurang baik digunakan untuk sistem dengan senyawa elektrolit
- Membutuhkan data eksperimen untuk menghitung parameter biner

(Wibawa, 2012)

2.7.2 Persamaan UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*)

Persamaan UNIQUAC dikemukakan oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan ini pada dasarnya merupakan kelanjutan dari teori quasi-chemical dari Guggenheim untuk campuran non-random yang diaplikasikan untuk larutan yang mengandung molekul-molekul yang memiliki ukuran yang berbeda. Persamaan ini juga dapat digunakan untuk sistem cair yang larut sempurna maupun larut sebagian. Persamaan UNIQUAC dapat diaplikasikan untuk campuran liquid non elektrolit yang mengandung fluida polar atau non-polar seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehid, asam organik dan air termasuk campuran larut sebagian.

Persamaan tersebut terdiri dari dua bagian yaitu bagian kombinatorial atau efek entropi yang terdiri dari parameter komponen murni saja untuk menghitung perbedaan bentuk dan ukuran molekul, serta bagian residual atau efek entalpi yang menggabungkan dua parameter biner tiap pasang molekul untuk menghitung interaksi molekul.

$$g = g^c + g^R \quad (2.5.21)$$

Untuk sistem multikomponen :

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.5.22)$$

Ditetapkan $z = 0$

$$g^R = -\sum_i q_i x_i \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \quad i,j,k=1,2,3,\dots,n \quad (2.5.23)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.5.24)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.5.25)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{(u_{ji}-u_{ii})}{RT}\right) \quad (2.5.26)$$

Dimana $u_{ii} = u_{jj} = u_{kk} = 0$

$$u_{ji} = u_{ij} \quad (2.5.27)$$

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (2.5.28)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.5.29)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.5.30)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij}-u_{ii}}{RT}\right) \quad (2.5.31)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.5.32)$$

Ditetapkan $z = 10$

Model UNIQUAC dapat diterapkan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem multi komponen dengan parameter energi interaksi sistem biner. Keuntungan menggunakan persamaan UNIQUAC adalah :

- UNIQUAC hanya membutuhkan dua parameter yang disesuaikan
- Mempunyai ketergantungan yang lebih kecil terhadap suhu.
- Dalam perhitungan koefisien aktivitas, UNIQUAC turut memperhitungkan pengaruh bentuk dan ukuran molekul
- Memiliki keandalan yang lebih konsisten daripada Van Laar dan Margules

- Dapat digunakan untuk sistem dengan komponen yang *partial miscible*
- Dapat diterapkan pada larutan dengan molekul-molekul yang besar atau kecil sebab variabel konsentrasi primer merupakan fraksi permukaan dan bukan fraksi mol.

Sedangkan kelemahan dari model UNIQUAC ialah :

- Membutuhkan data R (volume molekul) dan data Q (surface area).
- Kurang baik digunakan untuk sistem dengan senyawa elektrolit
- Membutuhkan data eksperimen untuk menghitung parameter biner

(Wibawa, 2012)

2.8 Perhitungan Deviasi Hasil Eksperimen dan Prediksi

Untuk mengetahui deviasi antara hasil eksperimen dengan hasil prediksi digunakan metode *Root Mean Square Deviation* (RMSD). Perhitungan %RMSD menggunakan persamaan (Hwang *et al*, 2012).

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{OF}{6n}} \quad (2.5.33)$$

$$OF = \sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2 \quad (2.5.34)$$

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2}{6n}} \quad (2.5.35)$$

Keterangan :

OF = *objective function*

k = tie line = 1, 2, 3, ... ,n

n = jumlah data

i = komponen

j = fase (ekstrak atau rafinat)

Berdasarkan persamaan di atas maka akan didapatkan %RMSD berdasarkan model paramater NRTL dan UNIQUAC.

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Secara garis besar penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan data kesetimbangan cair-cair sistem terner eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH. Sampel yang diperoleh dari fase organik dan fase aqueous hasil eksperimen dianalisa dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) untuk mengetahui komposisi masing-masing senyawa. Langkah selanjutnya adalah mengkorelasikan data eksperimen dengan persamaan NRTL dan UNIQUAC.

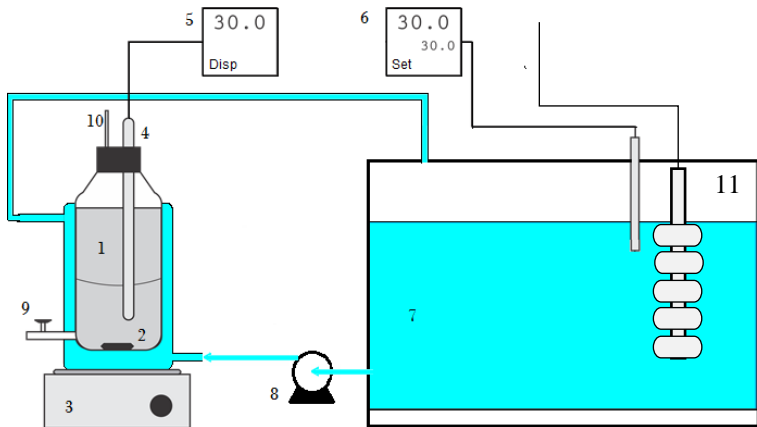
3.1. Peralatan Percobaan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini mengacu pada peralatan Bilgin yang sudah dimodifikasi (Kuswandi dan Naryono, 2011). Percobaan ini menggunakan *equilibrium cell* yang dilengkapi dengan jaket pemanas untuk menjaga suhu agar tetap konstan serta *magnetic stirrer* untuk membuat larutan teraduk sempurna. Pada gambar 3.1 menunjukkan skema dimana *equilibrium cell* yang terangkai dengan dengan *PID controller* dan *RTD Pt100* untuk mengatur suhu air sirkulasi.

Untuk analisa digunakan peralatan neraca analitik OHAUS tipe AP210, microliter syringe Shimadzu, dan Shimadzu GC 2010 Plus dengan TCD Detector. Rincian mengenai peralatan eksperimen adalah sebagai berikut :

1. *Equilibrium cell* dengan volume maksimal 50 mL.
2. Ketidakpastian dan akurasi pengukuran dari alat *PID controller* dan *RTD Pt100* adalah 0.1 °C dan ± 1.2 °C.
3. Ketidakpastian dan akurasi pengukuran dari neraca analitik OHAUS tipe AP210 adalah ± 0.1 mg.

4. Kapasitas maksimum dan ketidakpastian pengukuran dari microliter syringe Shimadzu adalah 10 μL dan $\pm 0.1 \mu\text{L}$.
5. Standar deviasi Shimadzu GC 2010 Plus adalah 0.98 % area.



Keterangan Gambar :

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1. <i>Equilibrium Cell</i> | 6. <i>PID Controller</i> |
| ANLY | AT-502 |
| 2. <i>Stirrer</i> | 7. <i>Waterbath</i> |
| 3. <i>Magnetic Stirrer</i> | 8. <i>Pompa</i> |
| 4. <i>RTD Pt100</i> | 9. <i>Sampling Port</i> |
| 5. <i>Temperature Display</i> | 10. <i>Pipa kapiler</i> |
| | 11. <i>Heater</i> |

Gambar 3.1 Peralatan Eksperimen

3.2 Bahan Yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah :

1. Eugenol 99.9 % (PT. Indesso Niagatama)
2. β -Caryophyllene 99.9 % (PT. Indesso Niagatama)

3. n-Hexane 99%
4. Ethanol 99,5% (MERCK)
5. NaOH p.a
6. Aquabidestilata (UD. Sumber Ilmiah Persada)

3.3. Ruang Lingkup Penelitian

Pada penelitian ini akan dilakukan pengukuran kesetimbangan cair-cair untuk sistem terner eugenol, β -caryophyllene, dan larutan NaOH pada suhu 303,15 K.

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Penelitian

Tahap penelitian untuk memperoleh data kesetimbangan fase. Penelitian dilakukan dengan cara mencampurkan bahan yang telah ditentukan komposisinya ke dalam *equilibrium cell*. Peralatan ini dilengkapi dengan *magnetic stirer* dan jaket untuk sirkulasi air sebagai pemanas sesuai temperatur yang dikehendaki. Untuk campuran terner kemudian diaduk pada temperatur konstan (303,15 K) selama 4 jam. Setelah 4 jam pengadukan dihentikan, kemudian campuran dibiarkan sampai mencapai kesetimbangan selama 20 jam dengan suhu yang telah menjadi variabel. Setelah kesetimbangan tercapai, sampel pada masing-masing fase diambil untuk dianalisa komposisinya dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) Shimadzu 2010 Plus.

3.4.2 Analisa Komposisi

3.4.2.1 Kromatografi Gas

Untuk analisa digunakan peralatan neraca analitik OHAUS tipe AP210, microliter syringe Shimadzu, dan Shimadzu GC 2010 Plus dengan FID Detector. Analisis komposisi sistem terner Eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH dianalisis dengan detector FID (*Flame Ionization Detector*) menggunakan kolom jenis *Stabilwax* 30 m, 0,25 mm ID, 0,25 μ m. Sebagai *carrier gas* digunakan helium dengan laju alir 25,1 mL/menit, *purge flow* 5

mL/menit. Analisis dilakukan dengan menggunakan temperature program yaitu dengan mengatur temperatur oven 373,15 K, dengan hold time 2 menit, kemudian dinaikkan sampai temperatur 403,15 K dengan kenaikan 30°C/menit, hold time 4 menit, kemudian dinaikkan sampai temperatur 473,15 K dengan kenaikan 40°C/menit, hold time 2 menit, kemudian dinaikkan sampai temperature 513,15 K, dengan hold time 4 menit sementara temperatur detector dan injector 523.15 K.

Rincian mengenai peralatan eksperimen adalah sebagai berikut :

1. *Equilibrium cell* dengan volume maksimal 50 mL.
2. Ketidakpastian dan akurasi pengukuran dari alat *PID controller* dan *RTD Pt100* adalah 0.1 °C dan $\pm 1.2^\circ\text{C}$.
3. Ketidakpastian dan akurasi pengukuran dari neraca analitik OHAUS tipe AP210 adalah ± 0.1 mg.
4. Kapasitas maksimum dan ketidakpastian pengukuran dari microliter syringe Shimadzu adalah 10 μL dan ± 0.1 μL .
5. Standar deviasi Shimadzu GC 2010 Plus adalah 0.98% area.

3.4.3 Korelasi Persamaan NRTL dan UNIQUAC

Setelah didapatkan hasil analisa data eksperimen menggunakan *Gas Chromatography* selanjutnya dilakukan perhitungan fraksi mol untuk fitting parameter biner menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Dengan parameter biner yang didapat, kemudian melakukan korelasi data kesetimbangan dari hasil eksperimen dengan cara trial hingga dicapai nilai OF minimum.

Pada Persamaan NRTL (*nonrandom, two-liquid*) parameter ditentukan berdasarkan range suhu yang luas sampai

pada suhu kritis larutan untuk 12 sistem cair-cair yang mengandung zat polar dan hidrokarbon (Renon dan Prausnitz, 1968). Pada sistem ini parameter α_{ij} (*nonrandomness factor*) ditentukan 0,2 untuk semua pasangan biner berdasarkan tipe yang tersedia dari campuran zat (Renon dan Prausnitz, 1968) serta jurnal kesetimbangan cair-cair sistem limonene + ethanol + air pada suhu 293.15 – 323.15 K oleh Chafer *et al.* (2004). Lalu dibuktikan kesesuaian nilai α_{ij} sebesar 0.2 untuk di iterasi sampai mendapatkan OF yang minimal dan parameter interaksi yang optimal sesuai dengan diagram pada Gambar 3.3 Selanjutnya komposisi kesetimbangan korelasi didapatkan dengan meminimumkan selisih antara fraksi mol eksperimen dan kalkulasi kuadrat untuk masing-masing komponen pada fase organik dan aqueous.

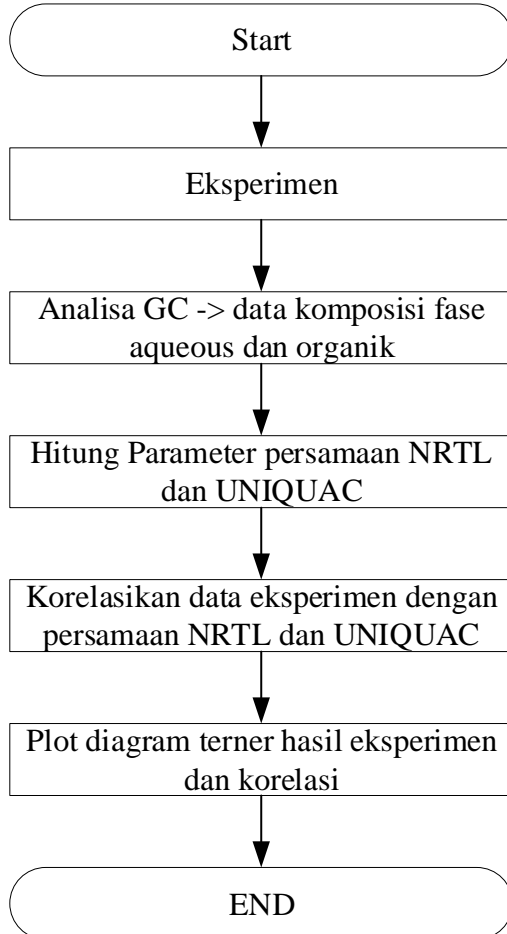
Persamaan UNIQUAC dihitung berdasarkan perbedaan ukuran dan bentuk molekul pada campuran dan bagian residu, berdasarkan interaksi energi dan ukuran gugus fungsional dan interaksi luas area. UNIQUAC (*universal quasi-chemical*) menggunakan hanya dua parameter per biner. Terdapat efek dari ukuran dan bentuk dari molekul yang diperkenalkan melalui parameter struktur yang didapatkan dari data komponen murni. Parameter (r_i dan q_i) dihitung berdasarkan penjumlahan volume grup dan parameter luas area grup kontribusi yang dijelaskan Poling *et.al* (2001). Menentukan fitting parameter UNIQUAC terdapat pada Gambar 3.4. Pengujian optimalisasi parameter dapat dievaluasi berdasarkan acuan harga *root mean square deviation* (RMSD) yaitu penyimpangan dari akar komposisi antara data eksperimen dan hasil perhitungan menggunakan persamaan model Hwang *et al.* (2011). Pengujian dilakukan dengan cara membandingkan hasil perhitungan harga RMSD persamaan UNIQUAC dan NRTL pada masing-masing temperatur sesuai pada diagram alir pada gambar 3.5. Berdasarkan hasil perbandingan ini kemudian dievaluasi kesesuaian kedua persamaan ini untuk mengkorelasikan

persamaan aktifitas kesetimbangan cair-cair sistem eugenol, β -caryophyllene, dan larutan NaOH.

3.5 Diagram Alir Metodologi Penelitian

3.5.1 Diagram Alir Metode Penelitian

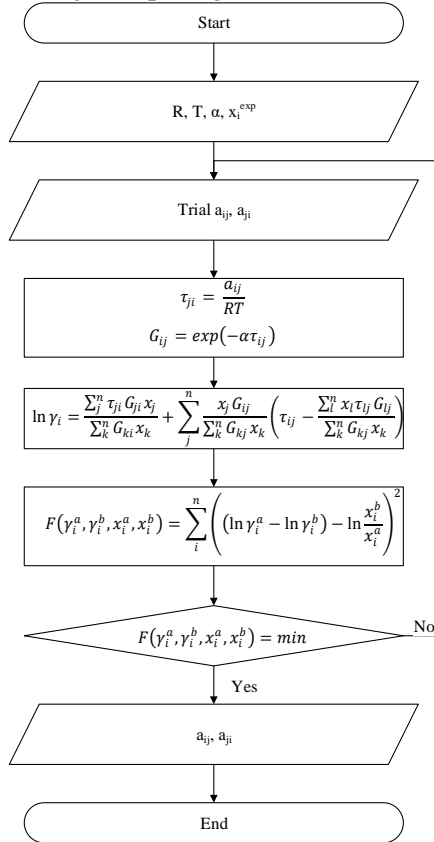
Diagram Alir penelitian disajikan pada gambar 3.5.1



Gambar 3.5. 1 Diagram Alir Penelitian

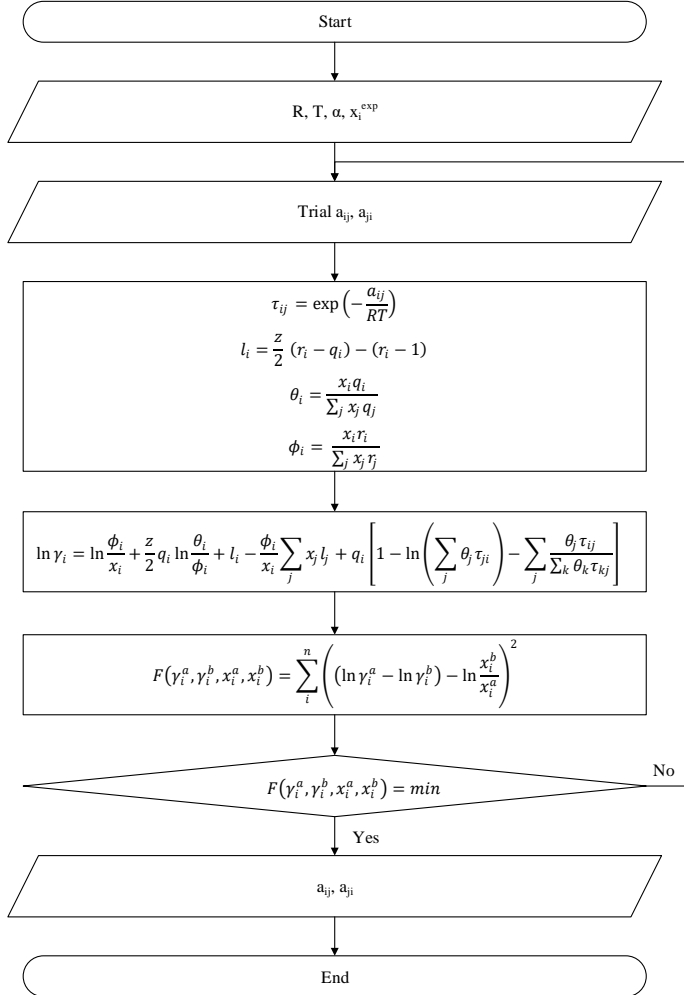
3.5.2 Diagram Blok Perhitungan Koefisien Aktivitas dan Fitting Parameter

Untuk menghitung koefisien aktifitas kesetimbangan cair-cair digunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. air ini digunakan persamaan UNIQUAC dan NRTL. Langkah-langkah untuk menghitung koefisien aktifitas dengan menggunakan persamaan NRTL ditunjukkan pada gambar 3.5.2.



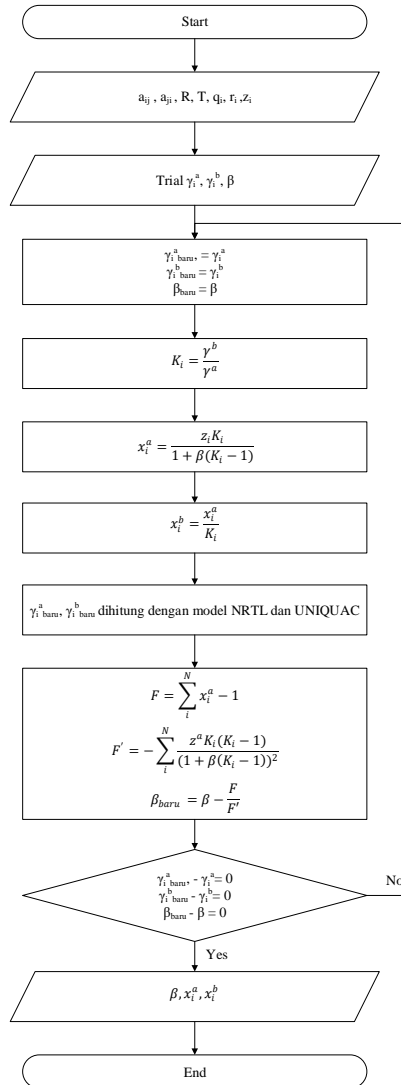
Gambar 3.5. 2 Fitting Parameter Interaksi dengan Menggunakan Persamaan NRTL

Selain dengan menggunakan model NRTL, koefisien aktivitas juga dapat dihitung menggunakan model UNIQUAC yang ditampilkan pada gambar 3.4.



Gambar 3.5. 3 Fitting Parameter Interaksi dengan Persamaan UNIQUAC

Dalam penentuan komposisi komponen, dilakukan beberapa tahap perhitungan. Tahap perhitungan komposisi komponen ditampilkan pada gambar 3.5.4.



Gambar 3.5. 4 Diagram Alir Perhitungan Komposisi Keseimbangan

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB IV PEMBAHASAN

Senyawa β -Caryophyllene merupakan salah satu kandungan terpen terbanyak yang terdapat pada minyak cengkeh. Pemisahan β -Caryophyllene perlu dilakukan supaya kandungan minyak cengkeh murni sehingga memiliki kualitas lebih baik untuk nilai jual yang lebih tinggi. Pemisahan ini dapat dilakukan menggunakan ekstraksi dengan penambahan larutan NaOH. Larutan NaOH merupakan salah satu *ionic liquid*. *Ionic liquid* dapat digunakan sebagai pelarut dalam proses ekstraksi, salah satunya untuk melarutkan senyawa organik. (Claudio,2015) Eugenol adalah senyawa organik, sehingga larutan NaOH dapat digunakan untuk melakukan ekstraksi.

Pada penelitian ini dilakukan pengukuran kesetimbangan fasa cair-cair sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada suhu 303,15 K dan tekanan atmosferik. Data penelitian ini kemudian dikorelasikan menggunakan persamaan koefisien aktivitas model UNIQUAC dan NRTL. Kedua model ini dipilih karena terbukti telah diterapkan pada kesetimbangan cair-cair (LLE) sistem biner maupun multikomponen pada berbagai jenis campuran. Hasil persamaan korelasi kedua model diatas diharapkan dapat digunakan untuk interpolasi dan ekstrapolasi kesetimbangan fasa sistem tersebut.

Setelah melakukan percobaan, komponen yang didapatkan dianalisa lebih lanjut. Dari analisa lanjutan tersebut, didapatkan data eksperimen dari hasil analisis menggunakan *Gas Chromatography* yang selanjutnya dikorelasikan dengan menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Hasil data kesetimbangan cair-cair (LLE) sistem terner Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) hasil eksperimen pada 303,15 K dapat dilihat pada Tabel 4.1. Semua konsentrasi dinyatakan dalam fraksi mol. Data komposisi hasil eksperimen yang dibuat dalam diagram terner dapat dilihat pada Gambar 4.1.

Pada gambar tersebut, tie line hasil eksperimen ditunjukkan berupa garis lurus (*solid line*). Data kesetimbangan hasil eksperimen ini selanjutnya dikorelasikan menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC.

Perhitungan parameter biner dilakukan dengan cara meminimalkan fungsi obyektif berdasarkan persamaan korelasi. Pada persamaan NRTL, parameter α_{ij} (*nonrandomness factor*) ditentukan supaya berada di antara nilai 0.2-0.47 untuk semua pasangan biner berdasarkan tipe yang tersedia dari campuran zat (Renon dan Prausnitz, 1968). Parameter α_{ij} dan α_{ji} diiterasi sampai mendapatkan OF minimal dan parameter interaksi yang optimal. Selanjutnya, komposisi kesetimbangan korelasi didapatkan dengan meminimumkan kuadrat dari selisih antara fraksi mol eksperimen dan kalkulasi kuadrat untuk masing-masing komponen pada fasa organik dan aqueous.

Persamaan UNIQUAC berdasarkan perbedaan ukuran dan bentuk molekul pada campuran dan bagian residu, berdasarkan interaksi energy dan ukuran gugus fungsional dan interaksi luas area. Model UNIQUAC baik digunakan untuk biner dan campuran multikomponen yang merupakan non-elektrolit yaitu hidrokarbon, keton, ester, air, amine, dan alkohol. (Poling et.al, 2001).

Pengujian optimalisasi parameter dapat dievaluasi berdasarkan acuan harga *root mean square deviation* (RMSD) yaitu penyimpangan dari akar komposisi antara data eksperimen dan hasil perhitungan menggunakan persamaan model (Hwang et.al., 2011). Berdasarkan hasil perhitungan ini kemudian dievaluasi kesesuaian kedua persamaan ini untuk mengkorelasikan persamaan aktifitas kesetimbangan cair-cair sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3).

4.1 Hasil Eksperimen

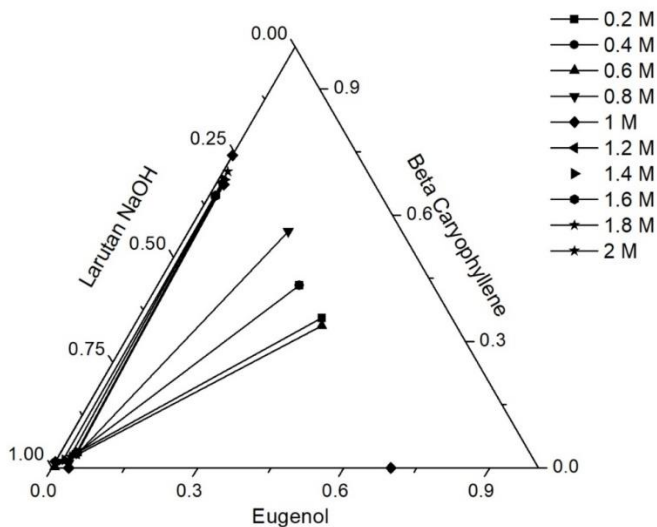
Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem terner Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada temperatur 303,15 K dan tekanan atmosferik dapat dilihat pada

Tabel 4.1. Hasil analisa pada tabel 4.1 untuk x_1 menunjukkan fraksi mol eugenol, untuk x_2 menunjukkan fraksi mol β -caryophyllene, dan untuk x_3 menunjukkan fraksi mol dari air, karena pada saat penggunaan Gas Chromatography untuk analisa, NaOH tidak dapat diidentifikasi keberadaannya dalam sistem tersebut. Sehingga distribusi NaOH dalam sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada temperatur 303,15 K dan tekanan atmosferik tidak dapat diamati. Penambahan NaOH pada eugenol akan menghasilkan garam eugenol yang berbentuk padatan dan larut dalam air. (Friends,2010). Garam Eugenol yang terkandung dalam sampel tidak dapat diketahui jumlahnya, karena pada saat penggunaan Gas Chromatography untuk analisa, komponen tersebut tidak dapat diidentifikasi keberadaannya di larutan.

Tabel 4. 1 Data Kesetimbangan Cair-Cair Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik

Molaritas Larutan NaOH	Fasa Organik			Fasa Aqueous		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃
0,2	0,3773	0,3565	0,2662	0,0349	0,0375	0,9276
0,4	0,2925	0,4348	0,2728	0,0077	0,0030	0,9893
0,6	0,3868	0,3392	0,2740	0,0042	0,0030	0,9928
0,8	0,2058	0,5636	0,2306	0,0297	0,0120	0,9583
1,0	0,0000	0,7424	0,2576	0,0000	0,0148	0,9852
1,0	0,0176	0,6765	0,3058	0,0330	0,0356	0,9314
1,0	0,6893	0,0112	0,2995	0,0344	0,0000	0,9656
1,2	0,0137	0,6839	0,3025	0,0346	0,0338	0,9316
1,4	0,0115	0,6895	0,2990	0,0179	0,0195	0,9626
1,6	0,0136	0,6519	0,3344	0,0329	0,0360	0,9311
1,8	0,0103	0,7101	0,2796	0,0251	0,0273	0,9476
2,0	0,0116	0,6819	0,3065	0,0147	0,0178	0,9675

Hasil eksperimen dari Tabel 4.1 disajikan pada Gambar 4.1. Garis eksperimen disajikan sebagai garis hitam lurus (*solid lines*).

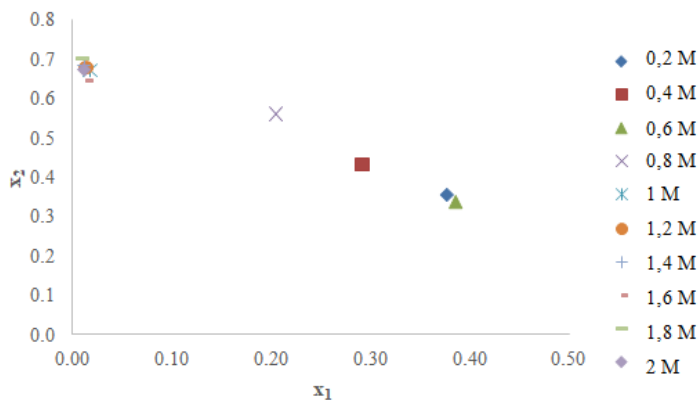


Gambar 4. 1 Diagram Terner Keseimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik ; (■) Data Eksperimen

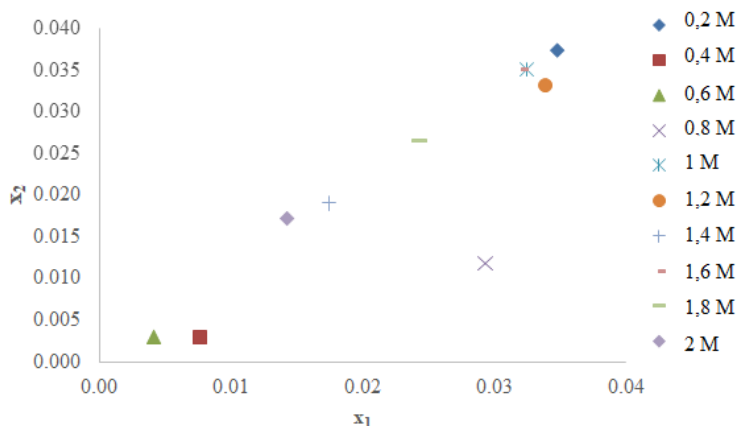
Pada gambar 4.1, *tie line* pada grafik terner tidak dapat disambungkan, karena setiap variabel memiliki nilai molaritas NaOH yang berbeda-beda. Dari *tie line* yang ada, tipe Treyball dari diagram Terner untuk sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada suhu 303,15 K adalah Treybal tipe II. Hal ini karena sistem memiliki 2 komponen yang larut sebagian, yaitu larutan NaOH dengan β -caryophyllene, dan larutan NaOH dengan eugenol, dan satu pasangan komponen larut sempurna, yaitu β -caryophyllene dan eugenol.

Berikut Gambar 4.2 dan 4.3 menampilkan perbandingan fraksi eugenol dan β -caryophyllene dengan menggunakan

konsentrasi larutan NaOH 0,2 – 2 M di fasa organik dan fasa aqueous.



Gambar 4. 2 Distribusi Eugenol dan β -caryophyllene pada Fasa Organik Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik



Gambar 4. 3 Distribusi Eugenol dan β -caryophyllene pada fasa aqueous sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik

Data analisa untuk sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) juga ditampilkan dalam grafik yang membandingkan fraksi mol eugenol dan β -caryophyllene dalam fasa organik dan fasa aqueous untuk masing – masing variabel konsentrasi larutan NaOH. Hasil analisa dapat dilihat di Gambar 4.2 dan 4.3. Dari grafik tersebut, di fasa organik didapatkan suatu kecenderungan bahwa semakin besar konsentrasi larutan NaOH, maka konsentrasi β -caryophyllene semakin besar dan konsentrasi eugenol semakin kecil. Hal tersebut dapat dilihat dari titik 0,2 M, 0,4 M, dan 0,8 M. Untuk titik 1 M – 2 M terlalu berdekatan sehingga tidak bisa diamati kecenderungannya. Di fasa aqueous didapatkan kecenderungan lebih besarnya fraksi β -caryophyllene di sebagian besar titik. Untuk perbandingannya dengan konsentrasi larutan NaOH tidak dapat diamati karena data yang ada terlalu fluktuatif.

4.2 Korelasi Parameter Biner

Hasil eksperimen yang telah didapatkan pada suhu tertentu kemudian dikorelasikan dengan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Parameter NRTL ditentukan berdasarkan range suhu yang luas sampai pada suhu kritis larutan untuk 12 sistem cair-cair yang mengandung zat polar dan hidrokarbon (Renon dan Prausnitz, 1968). Dalam persamaan NRTL (*nonrandom, two-liquid*) digunakan nonrandomness parameter α_{ij} diantara 0.2-0.47 untuk semua pasangan biner. Sistem Eugenol + β -caryophyllene + Larutan NaOH termasuk campuran yang memiliki nilai α_{ij} sebesar 0,2. Persamaan ini dapat digunakan untuk merepresentasikan properti termodinamika dari campuran biner dengan dua fasa liquid. Hal ini memungkinkan untuk menghitung parameter dari komposisi eksperimen pada posisi kesetimbangan dua fasa.

Persamaan model UNIQUAC (*universal quasi-chemical*) menggunakan hanya dua parameter per biner. Terdapat efek dari ukuran dan bentuk dari molekul yang diperkenalkan melalui parameter struktur yang didapatkan dari data komponen murni. Parameter (r_i dan q_i) dihitung berdasarkan penjumlahan volume grup dan parameter luas area grup kontribusi yang dijelaskan Poling et.al. (2001). Data volume molekuler Van der Waals (R) dan surface area molekuler (Q) komponen-komponen yang digunakan tertera pada Tabel 4.2. Hasil perhitungan r_i dan q_i (parameter volume dan luas area komponen murni persamaan UNIQUAC) dapat dilihat pada Tabel 4.2. Untuk parameter r_i dan q_i untuk larutan NaOH dihitung dengan menambahkan nilai r dan q dari anion dan kationnya.(Maia et.al,2013). Nilai r dan q ion Na^+ adalah 3,24 dan 3,514, dan untuk ion OH^- adalah 4,838 dan 3,954. (Messnaoui et.al, 2008). Dan hasil perhitungan parameter interaksi biner persamaan NRTL dan UNIQUAC tertera pada Tabel 4.3.

Tabel 4.2 Parameter Struktural r_i dan q_i yang Digunakan pada Korelasi UNIQUAC

Komponen	r_i	q_i
Eugenol	6.3843	4.924
β -Caryophyllene	9.1945	7.364
Larutan NaOH	8.078	7.468

Dari hasil eksperimen dan parameter di atas didapatkan parameter interaksi biner menggunakan persamaan UNIQUAC dan NRTL pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Parameter Interaksi Biner Persamaan UNIQUAC dan NRTL Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik

Parameter	Komponen (ij)	α	a_{ij} (/K)	a_{ji} (/K)	RMSD (%)
NRTL	1-2	0,2	16459,7240	8734,9303	4,27
	1-3		2976,9221	1293,5470	
	2-3		2144,0606	437,1070	
UNIQUAC	1-2		86,5183	391,6348	7,09
	1-3	-	146,2934	319,4810	
	2-3		54,0379	80,4171	

Berdasarkan hasil korelasi pada sistem Eugenol + β -caryophyllene + Larutan NaOH, RMSD yang dihasilkan oleh sistem menunjukkan bahwa persamaan NRTL dengan harga *non-randomness* 0,2 untuk pasangan biner di sistem Eugenol + β -caryophyllene + Larutan NaOH adalah 4,27% dan 7,09% untuk perhitungan UNIQUAC. Terlihat bahwa hasil korelasi rata - rata dari persamaan NRTL lebih baik daripada persamaan yang berdasarkan volume dan luas area molekuler, sehingga dari kedua sistem ini, persamaan NRTL lebih sesuai digunakan untuk kedua eksperimen ini.

4.3 Hasil Korelasi Komposisi Kesetimbangan

Dari parameter interaksi biner pada Tabel 4.3 menghasilkan komposisi kesetimbangan berdasarkan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Hasil korelasi komposisi kesetimbangan untuk sistem Eugenol + β -caryophyllene + Larutan NaOH disajikan pada Tabel 4.4 dan Tabel 4.5. Hasil korelasi pada tabel 4.4 dan 4.5 untuk x_1 menunjukkan fraksi mol eugenol, untuk x_2 menunjukkan fraksi mol β -caryophyllene, dan untuk x_3 menunjukkan fraksi mol dari air, karena pada saat penggunaan Gas Chromatography untuk analisa, NaOH tidak dapat diidentifikasi keberadaannya di sistem tersebut. Sehingga distribusi NaOH dalam sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada temperatur 303,15 K dan tekanan atmosferik tidak dapat diamati.

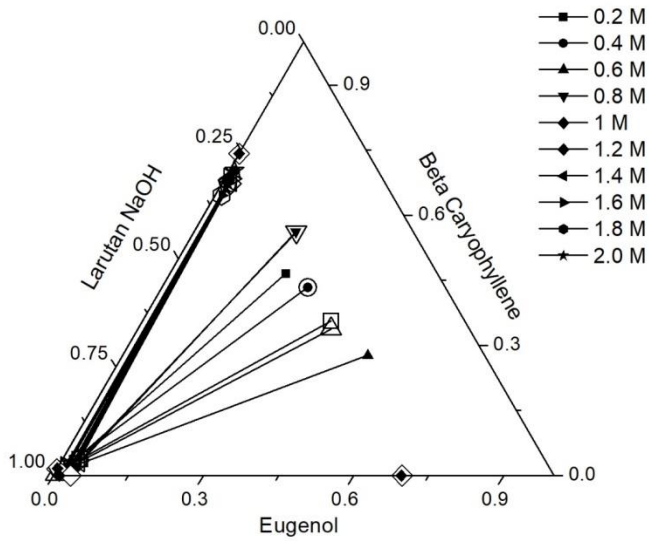
Tabel 4.4 Hasil Korelasi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternern Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik dengan Persamaan NRTL

Korelasi NRTL						
Molaritas	Fasa Organik			Fasa Aqueous		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
0,2	0,2343	0,4650	0,3007	0,0189	0,0209	0,9602
0,4	0,2940	0,4332	0,2728	0,0075	0,0116	0,9809
0,6	0,4460	0,2594	0,2946	0,0049	0,0080	0,9871
0,8	0,2056	0,5519	0,2425	0,0340	0,0137	0,9523
1,0	0,0000	0,7423	0,2577	0,0000	0,0167	0,9833
1,0	0,0116	0,6800	0,3084	0,0296	0,0213	0,9491
1,0	0,6953	0,0000	0,3047	0,0124	0,0000	0,9876
1,2	0,0117	0,6853	0,3030	0,0300	0,0212	0,9488
1,4	0,0130	0,6755	0,3115	0,0174	0,0170	0,9656
1,6	0,0139	0,6523	0,3338	0,0295	0,0227	0,9477
1,8	0,0117	0,6949	0,2934	0,0280	0,0179	0,9541
2,0	0,0121	0,6708	0,3171	0,0137	0,0167	0,9696

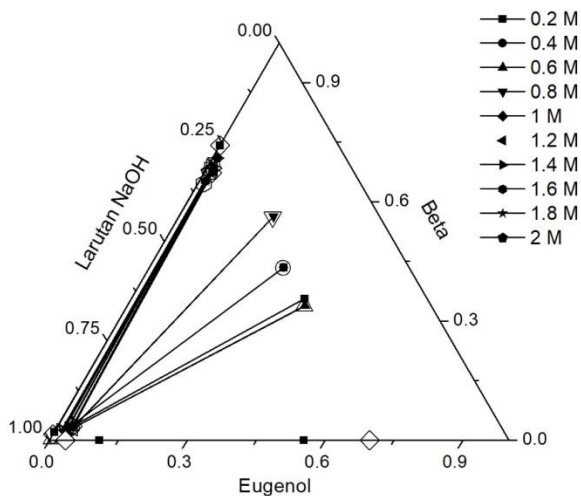
Tabel 4.5 Hasil Korelasi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik dengan Persamaan UNIQUAC

	Korelasi UNIQUAC					
Molaritas	Fasa Organik			Fasa Aqueous		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
0,2	0,37796	0,34963	0,27241	0,04088	0,06615	0,89297
0,4	0,21842	0,48516	0,29642	0,00521	0,00270	0,99208
0,6	0,38571	0,33819	0,27610	0,00333	0,00258	0,99409
0,8	0,12708	0,60144	0,27148	0,03384	0,01296	0,95320
1,0	0,0000	0,7422	0,2578	0,0000	0,0210	0,9790
1,0	0,01091	0,67551	0,31357	0,02894	0,04609	0,92498
1,0	0,5536	0,0000	0,4464	0,1084	0,0000	0,8916
1,2	0,01031	0,68052	0,30917	0,02942	0,04400	0,92658
1,4	0,01537	0,68248	0,30215	0,01746	0,01390	0,96865
1,6	0,01111	0,64651	0,34238	0,02903	0,04256	0,92840
1,8	0,01473	0,45532	0,52996	0,02800	0,01791	0,95410
2,0	0,01505	0,67281	0,31214	0,01364	0,01075	0,97561

Dari Tabel 4.4 hingga Tabel 4.5 dapat disusun diagram komposisi kesetimbangan yang telah seperti gambar di bawah ini.



Gambar 4. 4 Grafik Terner Kestimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik dengan Persamaan NRTL; Data Eksperimen (■) Data Korelasi NRTL (□)



Gambar 4. 5 Grafik Terner Ksetimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik dengan Persamaan UNIQUAC; Data Eksperimen (■) Data Korelasi UNIQUAC (□)

Perbedaan antara hasil eksperimen dan komposisi ksetimbangan dari model-model yang digunakan dapat dilihat pada gambar di atas sehingga disimpulkan bahwa komposisi ksetimbangan korelasi model persamaan NRTL lebih mendekati hasil eksperimen yaitu sebesar 4,27% dibandingkan dengan persamaan UNIQUAC. Hasil akar deviasi rata-rata (RMSD) dari persamaan UNIQUAC lebih besar yaitu 7,09% oleh sebab itu terlihat bahwa persamaan NRTL lebih merepresentasikan hasil tie lines eksperimen. Penyimpangan tie lines dari persamaan UNIQUAC juga cukup signifikan sehingga untuk eksperimen sistem ini lebih baik menggunakan persamaan NRTL.

Model persamaan UNIQUAC dapat diaplikasikan pada campuran dengan range yang cukup luas dengan hanya membutuhkan dua parameter (Abrams dan Prausnitz, 1975) dan merupakan model yang didasari pada interaksi grup di dalam komponen-komponen yang bereaksi dimana parameter model dihitung berdasarkan hasil eksperimen sehingga model ini mampu memberikan hasil yang cukup akurat.

Perhitungan parameter untuk model NRTL juga sama seperti pada model UNIQUAC yaitu berdasarkan hasil eksperimen, namun berdasarkan parameter α_{ij} (*nonrandomness factor*). Persamaan NRTL merupakan persamaan yang diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan Wilson dengan dua parameter yang tidak dapat digunakan untuk perhitungan multikomponen sistem kesetimbangan uap-cair, gagal sepenuhnya dalam perhitungan untuk sistem kesetimbangan cair-cair bahkan untuk sistem biner. Persamaan Van Laar dan Margules dapat diaplikasikan untuk sistem LLE namun sering kali memberikan hasil yang tidak memuaskan. Pada tahun 1968, persamaan NRTL dengan tiga parameter dikemukakan dan menghasilkan pengembangan yang besar dalam merepresentasikan kesetimbangan cair-cair sistem terner dengan menggunakan parameter biner. Namun hasil perhitungan pada model ini sensitif terhadap pemilihan parameter-parameter binernya khususnya pada parameter yang mewakili komponen-komponen yang hanya larut sebagian (Renon dan Prausnitz, 1968). Model ini pun merupakan model yang cukup baik untuk sistem Eugenol + β -caryophyllene + Larutan NaOH dilihat dari nilai RMSD yang kecil.

4.4 *Distribution Coefficient dan Separation Factor*

Grafik distribution coefficient dan separation factor dapat dilihat di Gambar 4.6 dan Gambar 4.7. Distribution coefficient dari eugenol (D_1) dihitung dengan membandingkan fraksi eugenol di fasa organik (x_1^a) dengan fraksi eugenol di fasa aqueous (x_1^b).

$$D_1 = \frac{x_1^a}{x_1^b} \quad (4.4.1)$$

Lalu distribution coefficient eugenol dibandingkan dengan distribution coefficient dari β -caryophyllene (D_2). Distribution coefficient dari β -caryophyllene dihitung dengan membandingkan fraksi β -caryophyllene di fasa organik (x_2^a) dengan fraksi β -caryophyllene di fasa aqueous (x_2^b)

$$D_2 = \frac{x_2^a}{x_2^b} \quad (4.4.2)$$

Separation factor (S) dihitung dengan membandingkan distribution coefficient dari eugenol dan β -caryophyllene.

$$S = \frac{D_1}{D_2} \quad (4.4.3)$$

Berikut distribution coefficient eugenol (D_1) dan distribution coefficient β -caryophyllene (D_2) untuk masing – masing variabel ditampilkan dalam tabel 4.6 dan tabel 4.7.

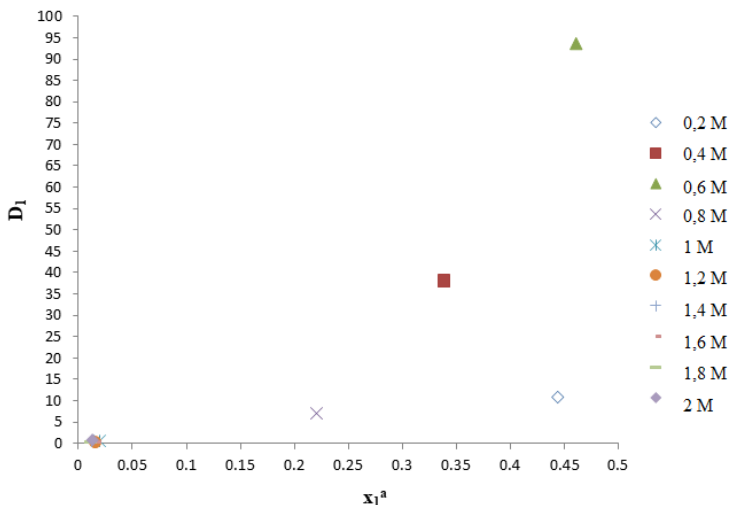
Tabel 4.6 Distribution Coefficient Eugenol (D_1)

Molaritas	D_1
0,2	10,8108
0,4	37,9248
0,6	92,9445
0,8	6,9285
1,0	0,5346
1,2	0,3948
1,4	0,6419
1,6	0,4150
1,8	0,4103
2,0	0,7882

Tabel 4.7 Distribution Coefficient β -caryophyllene (D_2)

Molaritas	D_2
0,2	9,5108
0,4	147,3128
0,6	112,7053
0,8	47,0115
1,0	18,9798
1,2	20,2439
1,4	35,4092
1,6	18,1178
1,8	25,9720
2,0	38,3274

Distribution coefficient eugenol juga ditampilkan dalam bentuk grafik pada Gambar 4.6, pada grafik tersebut distribution coefficient (D_1) dibandingkan dengan fraksi mol eugenol di fasa organic (x_1^a).



Gambar 4. 6 Distribution Coefficient Eugenol (D_1) pada Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik

Distribution Coefficient merupakan perbandingan fraksi komponen pada fasa organik dibandingkan dengan fraksi komponen pada fasa aqueous. Jika nilai dari distribution coefficient lebih besar dari 1 dapat disimpulkan bahwa komponen tersebut lebih cenderung bergerak ke fasa organik. Dan sebaliknya, jika nilai dari distribution coefficient lebih kecil dari 1 dapat disimpulkan bahwa komponen tersebut lebih cenderung bergerak ke fasa aqueous. Dari tabel 4.6 dapat dilihat bahwa pada variabel molaritas larutan NaOH 0,2 – 0,8 M eugenol lebih cenderung bergerak ke fasa organik. Dan pada variabel molaritas larutan NaOH 1 – 2 M eugenol lebih cenderung bergerak ke fasa aqueous. Dan dari tabel 4.7 dapat dilihat bahwa β -caryophyllene pada seluruh variabel molaritas larutan NaOH cenderung bergerak ke fasa aqueous. Gambar 4.6 menggambarkan distribution coefficient dari eugenol dibandingkan dengan fraksi

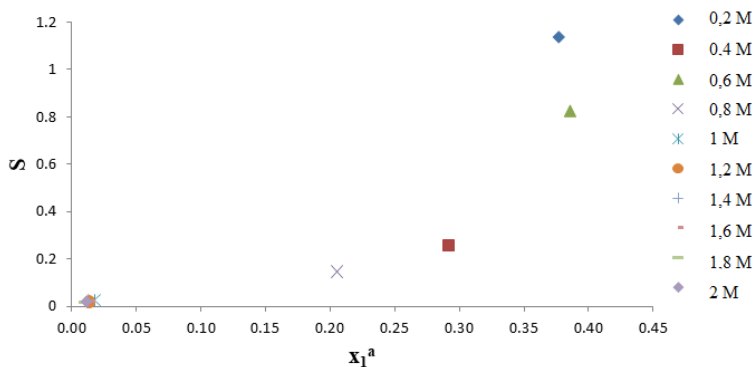
mol eugenol di fasa organik. Dari Gambar 4.6 dapat dilihat bahwa nilai distribution coefficient eugenol dan juga dengan fraksi mol paling besar di fasa organik adalah pada variabel molaritas larutan NaOH 0,6 M.

Berikut nilai separation factor untuk masing – masing variabel ditampilkan dalam Tabel 4.8.

Tabel 4.8 Separation Factor (S)

Molaritas	Separation Factor (S)
0,2	1,1367
0,4	0,2574
0,6	0,8247
0,8	0,1474
1,0	0,0282
1,2	0,0195
1,4	0,0181
1,6	0,0229
1,8	0,0158
2,0	0,0206

Berikut nilai Separation Factor (S) juga ditampilkan dalam bentuk grafik pada Gambar 4.7.



Gambar 4. 7 *Separation Factor* pada Sistem Eugenol (1) + β -caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik

Dari Tabel 4.8 dan Gambar 4.7 terlihat bahwa nilai separation factor terbesar didapat dari variabel molaritas larutan NaOH 0,2 M. Hal ini menunjukkan bahwa eugenol dan β -caryophyllene memiliki kemampuan berpisah paling besar pada variabel molaritas larutan NaOH 0,2 M.

BAB V

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Didapatkan data LLE untuk sistem Eugenol + β -caryophyllene + Larutan NaOH pada suhu 303,15 K dan tekanan atmosferik.
2. Data LLE sistem terner Eugenol + β -caryophyllene + Larutan NaOH dapat direpresentasikan dengan baik menggunakan korelasi NRTL dengan RMSD 4,27%.
3. Separation factor terbesar didapatkan dengan menggunakan pelarut larutan NaOH 0,2 M dan Separation factor terkecil didapatkan dengan menggunakan pelarut Larutan NaOH 1,8 M.

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR PUSTAKA

- Abrams, D.S., Prausnitz J.M. (1975). *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partially or Completely Miscible System*. *AIChE J.* 21: 116-128.
- Ardyani, Z.R., Pramudia, N. A. (2012). *Keseimbangan Cair – Cair Sistem Ternern Eugenol + Isopropanol + Air pada rentang Temperatur 303-323 K. Tugas Akhir Jurusan Teknik Kimia*: Surabaya.
- Bangkit, T., Sirait, R., Iriany. (2012). *Penentuan Kondisi Keseimbangan Unit Leaching pada Produksi Eugenol dari Daun Cengkeh. Tugas Akhir Jurusan Teknik Kimia*: Medan.
- Calvo, L. M., Yam-Puc, J.A., Dzib, G., Escalante, F., Pena, L.M. (2009). *Effect of Postharvest Drying on the Composition of Mexican Oregano Essential Oil*. *J. Herbs Spices Med Plants*, 15, 281-287.
- Chafer, A., Burguet, MC., Munoz, R., Berna, A. (2004). *The influence of the temperature on the liquid liquid equilibria of the mixture limonene + ethanol + H₂O*. *Fluid Phase Equilibria*, 224, 251-256.
- Chafer, A., Torre, J., Munoz, R., Burguet, M.C. (2005). *Liquid liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol + water at different temperatures*. *Fluid Phase Equilibria*, 238, 72-76.
- Claudio, Ana. (2015). *The magic of aqueous solutions of ionic liquids: ionic liquids as a powerful class of catanionic hydrotropes*. US National Library of Medicine: New York
- Friends, Adam. (2010). *Isolation of Eugenol*. Colby College: Maine.
- Gertsch, J., Leonti, M., Raduner, S., Racz, I., Chen, J.Z., Xie, X.Q., Altmann, K.H., Karsak, M., Zimmer, A. (2008).

- β -Caryophyllene is a Dietary Cannabinoid. Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 9099-9104.
- Ghelardini, C., Galeotti, N., Mannelli, L., Mazzanti, G., Bartolini, A.. (2001). *Local Anaesthetic Activity of Beta-Caryophyllene. Farmaco.* 56, 387-389.
- Goto, M, A. Terada, N. Kitajima, S. Machmudah, M. Tanaka, dan M. Sasaki. (2009). *Cold-Pressed Yuzu Oil Fractination Using Countercurrent Supercritical CO₂ Extraction Column. Sep. Purif. Technol.* 71, 107-113.
- Hunt, C. (1988). *The Encyclopedia Dictionary of Science; Equinox (Oxford) Ltd: Oxford,*
- Hwang, In-Chan., Park, So-Jin., Han, Kyu-Jin., In, Se-Jin. (2012). *Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems of Dimethyl Carbonate + C₁-C₄ Alcohols + Water at 298.15 K and Atmospheric Pressure. J Ind Eng Chem.* 18, 499-503.
- Jamshidi, R., Afzali, Z., Afzali, D. (2009). *Chemical Composition of Hydrodistillation Essential Oil of Rosemary in Different Origins in Iran and Comparison with Other Countries. Am. Eurasian. J. Agric. Sci.* 5, 78 – 81.
- Ketaren, S. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan; UI Press: Jakarta, 1985.*
- Kubo, I., Chaudhuri, S.K., Sanchez, Y., Ogura, T., Saito, T., Ishikawa, H., Haraguchi. H. (1996). *H. Cytotoxic and Antioxidative Sesquiterpenoids from Heterotheca Inuloides. Planta Med.,* 62, 427-430.
- Kuswandi, K., A. Kurnia, dan A. Widiadhana. (2009). *Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol β -caryophyllene + Ethanol + Air pada rentang Temperatur 303-323 K. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia.*
- Kuswandi, K., dan E. Naryono. (2011). *Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Eugenol + Ethanol + Water at Temperatures 303.15, 313.15, and 323.15 K. I. RE. CH. E.* 3, 663-667.

- Li, H., dan K. Tamura. (2008). *Ternary Liquid-Liquid Equilibria for (Water + Terpene + 1-Propanol Or 1-Butanol) Systems at The Temperature 298.15 K*. Fluid Phase Equilib. 263, 223-230.
- Maia, Filipa M., Calvar, Noelia, Gonzalez, Emilio J., Carneiro, Aristides P., Rodriguez, Oscar, Macedo, Eugenia A. (2013). *Modeling of Ionic Liquid Systems: Phase Equilibria and Physical Properties*. Intech: London
- Martin, S., Padilla, E., Ocete, M.A., Galvez, J., Jiménez, J., Zarzuelo, A. (1993). Anti Inflammatory Activity of The Essential Oil of *Bupleurum Fruticescens*. *Planta Med.* 59, 533-536.
- Messnaoui, B., Ouiazzane, S., Bouhaouss, A., Bounahmidi, T. (2008). *A modified electrolyte-Uniquac model for computing the activity coefficient and phase diagrams of electrolytes systems*. Elsevier: Maroc
- Mulyadi, A. (2008), Mengenal Pasar Minyak Atsiri Indonesia. *Konfrensi Nasional Minyak Atsiri*.
- Muchalal, M. dan Trisulistyaningsih Rahayu. (2002). *Isolation and Identification of Main and Side Products from Addition Reaction of Caryophyllene Oxide by Formic Acid*. Indonesian Journal of Chemistry, 2(3), 155-160.
- Nagar, K. (2000). *Essential Oils Handbook*. National Institute of Industrial Research: India.
- Nurhaen, Dessy Winarsii, dan Ahmad Ridhany. (2016). *Isolasi dan Identifikasi Komponen Kimia Minyak Atsiri dari Daun, Batang, dan Bunga Tumbuhan Salembangu (Melissa sp.)*. Online Journal of Natural Science, 5(2), 149-157.
- Parker, S. P. (1994). *Mc Graw-Hill Dictionary of Chemistry*. Mc Graw-Hill Book Company: New York.
- Pavithra, B. (2014). *Eugenol-A Review*. Saveetha Dental College:Chennai

- Pertanian, B. P. (2007). *PROSPEK DAN ARAH PENGEMBANGAN AGRIBISNIS CENGKEH*. Jakarta: Departemen Pertanian.
- Peter, K. V. (2001). *Handbook of Herbs and Spices*. New York: Woodhead Publishing Limited
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids, 5th ed.*, New York: McGraw-Hill
- Prashar, A.; Locke, I. C.; Evans, C. S. (2004). *Cytotoxicity of Lavender Oil and Its Major Components to Human Skin Cells. Cell Prolif.* 37, 221-229.
- Renon, H., Prausnitz, J. M. (1968). *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. AIChE J.*, 14, 135-144.
- Santoso, Joko, Fajar Mardhi Utama, Fatina Anesya Lystyoarti, dan Lidya Linda Nilatari. (2012). *Ekstraksi Minyak Atsiri dari Daun dan Batang Cengkeh dengan Metode Hydrodistillation dan Steam-Hydro Distillation untuk Meningkatkan Nilai Tanaman Cengkeh dan Menentukan Proses Ekstraksi Terbaik*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Singh, G., P. Marimuthu, C.S. Heluani, dan C. Catalan. (2006). *Antioxidant and Biocidal Activities of Carum Nigrum (Seed) Essential Oil, Oleoresin, and Their Selected Components. J. Agric. Food. Chem.* 54, 174-181.
- Sinuraya, Santo Zeno Vinansius. (2013). *Proses Pemurnian Minyak Atsiri*. Jatinangor : Universitas Padjajaran.
- Veronika, S., Sholeh, M. (2014). *Keseimbangan Cair – Cair Sistem Terner Eugenol + 1-Propanol + Air pada Rentang Temperatur 303,15, 313,15, 323,15 K. Tugas Akhir Jurusan Teknik Kimia : Surabaya*.
- Wenqiang, G., L. Shufen, Y. Ruixiang, T. Shaokun, Q. Can. (2007). *Comparison of Essential Oils of Clove Buds Extracted with Supercritical Carbon Dioxide and Other*

- Three Traditional Extraction Methods*. Food Chem. 4, 1558-1564.
- Wibawa, G. (2012). *Aplikasi Termodinamika untuk Proses Industri Kimia*. ITS Press: Surabaya.
- Winkelman, Jos, Heeres, H.J., Kraai, G.N. (2009). *Binary, Ternary and Quaternary Liquid-Liquid Equilibria in 1-Butanol, Oleic Acid, Water and n-Heptane Mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 284, 71-79.

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR NOTASI

a_{ij}	= Parameter aktivitas campuran biner (K)
D	= Distribution Coefficient
f_i	= Fugasitas komponen murni i
G, g	= Energi Gibbs molar
G^E	= Energi Gibbs <i>excess</i>
j	= Parameter Persamaan UNIQUAC
K	= Konstanta kesetimbangan
l	= Parameter Persamaan UNIQUAC
n	= Jumlah mol
P	= Tekanan absolut (kPa)
P_i^{sat}	= Tekanan uap jenuh komponen I (kPa)
q	= Luas permukaan molekular pada persamaan UNIQUAC
R	= Konstanta gas ideal ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
r	= Volume molekular pada persamaan UNIQUAC
S	= Separation Factor
T	= Temperatur (K)
V_i	= Volum molar komponen I (cm^3/mol)
x_i	= Fraksi mol komponen fase liquida pada kesetimbangan
z	= Fraksi mol <i>overall</i> komponen
RMSD	= <i>Root Mean Square Deviation</i>

Huruf Greek

α	= <i>Non-Randomness Factor</i> , Parameter untuk persamaan NRTL
β	= Split Fraction
γ	= Koefisien aktivitas
θ	= <i>Area fraction</i>
ϕ	= Fraksi segmen (<i>volume fraction</i>)
ϕ	= Koefisien fugasitas

Σ	= Notasi Penjumlahan
τ	= Konstanta empiris untuk persamaan NRTL dan UNIQUAC

Superscript

C	= <i>Combinatorial</i>
E	= Ekses
L	= Liquida
S	= <i>Saturated</i>
V	= Fase uap
R	= Residual
0	= Keadaan standar
-	= Properti parsial
^	= Properti dalam larutan
a	= Fase Organik
b	= Fase Aqueous

Subscript

i, j, k, l	= Komponen dalam campuran
e	= Kondisi kesetimbangan
m	= Pencampuran (<i>mixing</i>)

APPENDIKS

1. Perhitungan Mol Masing-Masing Komponen Dalam Sampel

Diambil contoh perhitungan sampel sistem quaterner Eugenol + β -Carryophyllene + Larutan NaOH pada suhu 30°C.

Diketahui :

- Densitas Eugenol : 1,06 g/ml
- Densitas β -Carryophyllene : 0,9052 g/ml
- Densitas Larutan NaOH 0,2 M : 0,978 g/ml
- Berat Molekul Eugenol : 164,2 g/mol
- Berat Molekul β -Carryophyllene : 204,36 g/mol
- Berat Molekul NaOH : 40 g/mol
- Berat Molekul Air : 18 g/mol

Perhitungan mol komponen pada titik ke-1 sebagai contoh :

Volume Eugenol = 5 ml

Volume β -Carryophyllene = 5 ml

Volume Larutan NaOH 0,2 M = 35 ml

Massa Eugenol = Densitas Eugenol x

Volume Eugenol

$$= 1,06 \text{ g/ml} \times 5 \text{ ml}$$

$$= 5,3 \text{ gram}$$

$$\text{Mol Eugenol (n}_1\text{)} = \frac{\text{massa Eugenol}}{\text{BM Eugenol}}$$

$$= \frac{5,3}{204,36}$$

$$= 0,0259 \text{ mol}$$

Dengan cara yang sama didapatkan mol β -Carryophyllene (n_2) dan mol larutan NaOH (n_3), yaitu:

$$n_2 = 0,0221 \text{ mol}$$

$$n_3 = 1,7746 \text{ mol}$$

Menghitung fraksi mol overall (z_i) untuk masing-masing komponen dalam sampel:

$$\text{Mol total (n}_{\text{total}}\text{)} = n_1 + n_2 + n_3$$

$$\begin{aligned}
 &= 0,0259 \text{ mol} + 0,0221 \text{ mol} + 1,7746 \text{ mol} \\
 &= 1,8226 \text{ mol} \\
 Z_{\text{Eugenol}} (z_1) &= \frac{n_1}{n_{\text{total}}} = \frac{0,0259 \text{ mol}}{1,8226 \text{ mol}} = 0,0142
 \end{aligned}$$

Dengan cara yang sama diperoleh z untuk masing-masing komponen dalam setiap sampel yang kemudian akan digunakan untuk menghitung kesetimbangan dengan model NRTL dan UNIQUAC.

2. Hasil analisa eksperimen dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC)

Sampel-sampel dari percobaan yang telah dilakukan selanjutnya dianalisa dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) agar komposisi tiap-tiap komponen dapat diketahui. Berikut ini merupakan prosedur yang digunakan untuk memperoleh komposisi tiap sampel menggunakan *Gas Chromatography* (GC) :

a. Perhitungan Kurva Kalibrasi

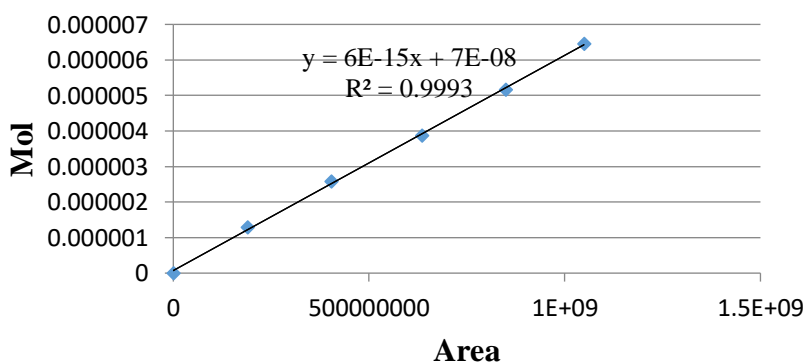
Kurva Kalibrasi menggunakan metode kalibrasi *single* fraksi mol sebagai contoh digunakan perhitungan kalibrasi Eugenol sebagai berikut :

- Menginjeksikan Eugenol ke dalam *Gas Chromatography* sebanyak 0,2 - 1 μL dengan *increment* 0,2 μL
- Dari hasil analisa *Gas Chromatography* didapatkan area dan *retention time*
- Membuat kurva kalibrasi untuk mendapatkan persamaan regresi untuk kalibrasi *single* Eugenol dengan memplot fraksi area terhadap fraksi mol dari data berikut:

Tabel A.1 Volume Injek dan Area β -Caryophyllene

Volume Injek (μL)	Massa (g) ($V \times \rho$)	Mol (massa/BM)	Area
0	0	0	0
0,2	0,000212	1,29111E-06	188896489,7
0,4	0,000424	2,58222E-06	403817634,6
0,6	0,000636	3,87333E-06	634980189,5
0,8	0,000848	5,16443E-06	848478985,2
1	0,00106	6,45554E-06	1048896846

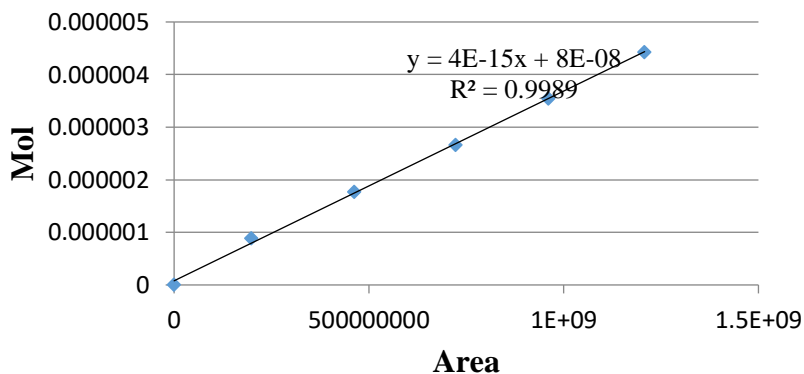
Kurva Kalibrasi Eugenol



Gambar A.1 Kurva Kalibrasi *Single* Eugenol

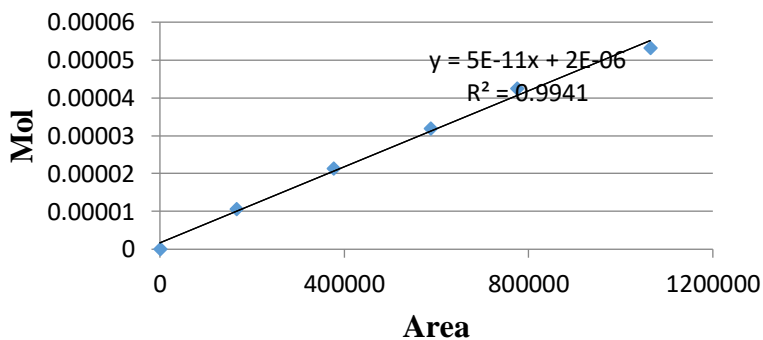
- Melakukan cara yang sama untuk kalibrasi *single* β -Caryophyllene dan larutan NaOH 1 M

Kurva Kalibrasi β -Carryophyllene



Gambar A.2 Kurva Kalibrasi *Single* β -Carryophyllene

Kurva Kalibrasi Larutan NaOH 1 M



Gambar A.3 Kurva Kalibrasi *Single* H₂O

b. Perhitungan Komposisi Eksperimen

- Menginjeksikan sampel fase organik ke dalam *Gas Chromatography* sebanyak 0,2 - 1 μL dengan *increment* 0,2 μL
- Dari hasil analisa *Gas Chromatography* didapatkan area masing-masing komponen
- Mensubstitusi area masing-masing komponen ke persamaan regresi hasil dari kalibrasi untuk mendapatkan mol masing-masing komponen.
- Menghitung fraksi mol masing – masing komponen dari mol yang sudah didapatkan.

Tabel A.2 Hasil Perhitungan Komposisi Variabel 1 Fase Organik Eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH pada Temperatur 303.15 K

Komponen	Area	Mol	Fraksi Mol
Eugenol	494902040,9	3,03941E-06	0,3769
β -Caryophyllene	698086012,1	2,87234E-06	0,3562
Larutan NaOH	289484,2	2,15246E-06	0,2669
Total		8.06422E-06	1

3. Menghitung Parameter NRTL

Untuk mencari parameter NRTL kita tentukan terlebih dahulu nilai $\alpha = 0.2 - 0.47$ sesuai komponen campuran. Setelah itu diambil nilai awal harga parameter yang akan ditrial, antara lain a_{ij} dan a_{ji} yang akan digunakan menghitung τ_{ij} dan τ_{ji} dengan persamaan sebagai berikut :

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{RT} \quad (1)$$

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ji}}{RT} \quad (2)$$

Setelah didapatkan τ_{ij} dan τ_{ji} , maka langkah selanjutnya adalah menghitung G_{ij} dan G_{ji} :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij}) \quad (3)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha\tau_{ji}) \quad (4)$$

Dimana:

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1$$

Kemudian parameter-parameter tersebut digunakan untuk menghitung $\ln \gamma_i$:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (5)$$

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F1):

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \left| \frac{\gamma_i^a}{\gamma_i^b} - \frac{x_i^b}{x_i^a} \right| \quad (6)$$

Selanjutnya adalah meminimalkan nilai F untuk mendapatkan parameter yang sesuai. Setelah itu melakukan trial nilai $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$, dan β . Kemudian menghitung nilai K_i dengan persamaan berikut :

$$K_i = \frac{x_i^a}{x_i^b} = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} \quad (7)$$

Neraca Massa Total : $F_i = L^a + L^b$

Neraca Massa Komponen : $F_i z_i = L^a x_1^a + L^b x_1^b$

$$L^b = F_i - L^a$$

$$F_i z_i = L^a x_1^a + (F_i - L^a) x_1^b$$

Dibagi dengan F_i akan menghasilkan persamaan :

$$z_i = \frac{L^a}{F_i} x_i^a + \left(1 - \frac{L^a}{F_i}\right) x_i^b$$

$$\text{Dimana } \beta = \frac{L^a}{F_i} \text{ dan } x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i}$$

Sehingga :

$$z_i = \beta x_i^a + (1 - \beta) x_i^b$$

$$z_i = \beta x_i^a + (1 - \beta) \frac{x_i^a}{K_i}$$

$$x_i^a = \frac{z_i K_i}{1 + K_i \beta - \beta} = \frac{z_i K_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (8)$$

Maka dapat dilakukan perhitungan fraksi mol fase aqueous :

$$x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i} \quad (9)$$

Kemudian menghitung $\ln \gamma_i$ dengan persamaan NRTL diatas.

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F2):

$$F2(\gamma_i^a, \gamma_i^b, \gamma_j^a, \gamma_j^b, \gamma_k^a, \gamma_k^b, \beta) = \sum_{i=1}^3 \frac{(K_i-1)z_i}{(K_i-1)\beta+1} \quad (10)$$

Dan juga harus memenuhi syarat :

$$\frac{x_i^a}{x_i^b} - \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} = 0 \quad (11)$$

$$\ln \gamma_{trial} = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (12)$$

$$\beta = \beta_{trial} - \frac{F2}{F2'} \quad (13)$$

Dimana $F2' = - \sum_{i=1}^3 \frac{(K_i-1)^2 z_i}{[(K_i-1)\beta+1]^2}$

Nilai $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$, dan β pada persamaan di atas ditrial sehingga untuk mendapat nilai $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$, dan β yang sesuai dilakukan *solver* dengan meminimalkan nilai *objective function* (F2).

4. Menghitung Parameter UNIQUAC

Untuk menghitung parameter UNIQUAC, yang akan dicari adalah u_{ij} dan u_{ji} dimana data ini kemudian digunakan untuk menghitung τ_{ij} dan τ_{ji} dengan persamaan sebagai berikut:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij}}{RT}\right) \quad (14)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji}}{RT}\right) \quad (15)$$

Kemudian dihitung nilai l_i, r_i dan q_i dimana r_i adalah parameter volume komponen i dan q_i adalah parameter luasan komponen i .

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (16)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (17)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (18)$$

Setelah didapatkan harga-harga parameter diatas, langkah selanjutnya adalah menghitung nilai γ_i dengan persamaan:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (19)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (20)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (21)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j + q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (22)$$

Dimana nilai $z=10$

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F1):

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \left| \frac{\gamma_i^a}{\gamma_i^b} - \frac{x_i^b}{x_i^a} \right| \quad (23)$$

Selanjutnya adalah meminimalkan nilai F untuk mendapatkan parameter yang sesuai. Setelah itu melakukan trial nilai $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$, dan β . Kemudian menghitung nilai K_i dengan persamaan berikut :

$$K_i = \frac{x_i^a}{x_i^b} = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} \quad (24)$$

Neraca Massa Total : $F_i = L^a + L^b$

Neraca Massa Komponen : $F_i z_i = L^a x_{i1}^a + L^b x_{i1}^b$

$$L^b = F_i - L^a$$

$$F_i z_i = L^a x_{i1}^a + (F_i - L^a) x_{i1}^b$$

Dibagi dengan F_i akan menghasilkan persamaan :

$$z_i = \frac{L^a}{F_i} x_i^a + \left(1 - \frac{L^a}{F_i}\right) x_i^b$$

$$\text{Dimana } \beta = \frac{L^a}{F_i} \text{ dan } x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i}$$

Sehingga :

$$z_i = \beta x_i^a + (1-\beta) x_i^b$$

$$z_i = \beta x_i^a + (1-\beta) \frac{x_i^a}{K_i}$$

$$x_i^a = \frac{z_i K_i}{1 + K_i \beta - \beta} = \frac{z_i K_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (25)$$

Maka dapat dilakukan perhitungan fraksi mol fase aqueous :

$$x_{i1}^b = \frac{x_i^a}{K_i} \quad (26)$$

Kemudian menghitung $\ln \gamma_i$ dengan persamaan UNIQUAC diatas.

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F2):

$$F2(\gamma_i^a, \gamma_i^b, \gamma_j^a, \gamma_j^b, \gamma_k^a, \gamma_k^b, \beta) = \sum_{i=1}^3 \frac{(K_i-1)z_i}{(K_i-1)\beta+1} \quad (27)$$

Dan juga harus memenuhi syarat :

$$\frac{x_i^a}{x_i^b} - \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} = 0 \quad (28)$$

$$\ln \gamma_{trial} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j + q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (29)$$

$$\beta = \beta_{trial} - \frac{F2}{F2'} \quad (30)$$

Dimana $F2' = - \sum_{i=1}^3 \frac{(K_i-1)^2 z_i}{[(K_i-1)\beta+1]^2}$

Nilai $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$, dan β pada persamaan di atas ditrial sehingga untuk mendapat nilai $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$, dan β yang sesuai dilakukan *solver* dengan meminimalkan nilai *objective function* (F2).

5. Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan

Setelah mendapatkan komposisi kesetimbangan masing-masing komponen, langkah selanjutnya yaitu mengevaluasi hasil *fitting* parameter dengan menggunakan perhitungan deviasi, dalam hal ini adalah *root mean square deviations* (RMSD). Persamaannya sebagai berikut :

$$OF = \sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2 \quad (31)$$

Dimana k dan n adalah jumlah *tie line*; i adalah jumlah komponen dan j adalah jumlah fase. Setelah itu menghitung nilai RMSD dengan persamaan,

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2}{6n}} \quad (32)$$

6. Contoh Perhitungan

6.1 Perhitungan Menggunakan Persamaan NRTL

Berikut adalah contoh perhitungan prediksi kesetimbangan dengan model NRTL untuk sampel Eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH pada suhu 303.15 K. Diketahui dari data eksperimen sampel 1:

$$x_{a_1}^a = 0,3773$$

$$x_{a_2}^a = 0,3565$$

$$x_{a_3}^a = 0,2662$$

$$x_{b_1}^b = 0,0349$$

$$x_{b_2}^b = 0,0375$$

$$x_{b_3}^b = 0,9276$$

ditetapkan harga $\alpha = 0,2$; $R = 1,987$; $T = 303,15$ K.

Langkah pertama yaitu trial harga a_{ij} dan a_{ji} sehingga didapatkan nilai τ_{ij} dan τ_{ji} dengan persamaan (1) dan (2) sehingga diperoleh :

Komponen	τ_{ij}	τ_{ji}
1-2	27.3254	14.5012
1-3	4.9421	2.1475
2-3	3.5594	0.7257

Langkah selanjutnya adalah menghitung G_{ij} dan G_{ji} dengan persamaan (3) dan (4) sehingga diperoleh :

Komponen	G_{ij}	G_{ji}
1-2	0.0042	0.0550
1-3	0.3722	0.6509
2-3	0.4907	0.8649

Setelah didapatkan harga parameter di atas, kemudian menghitung $\ln \gamma_i$ dengan menggunakan persamaan (5) sehingga diperoleh :

$$\ln \gamma_{a_1}^a = 2.0866$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma^a_2 &= 0.6855 \\
\ln \gamma^a_3 &= 1.5774 \\
\ln \gamma^b_1 &= 5.0492 \\
\ln \gamma^b_2 &= 3.9405 \\
\ln \gamma^b_3 &= 0.0061
\end{aligned}$$

Selanjutnya meminimalkan nilai F1 dengan persamaan (6) sehingga didapatkan parameter interaksi a_{ij} dan a_{ji} yang sesuai yaitu :

Komponen	a_{ij}	a_{ji}
1-2	16459.7240	8734.9303
1-3	2976.9221	1293.5470
2-3	2144.0606	437.1070

Setelah itu melakukan trial $\ln \gamma^a_1, \ln \gamma^b_1, \ln \gamma^a_2, \ln \gamma^b_2, \ln \gamma^a_3, \ln \gamma^b_3$, dan β . Kemudian menghitung K_i dengan persamaan (7)

$$K_i = \frac{\gamma^b_i}{\gamma^a_i}$$

Diperoleh :

$$\begin{aligned}
K_1 &= 19.3473 \\
K_2 &= 25.9192 \\
K_3 &= 0.2078
\end{aligned}$$

Dari data awal diketahui:

$$\begin{aligned}
z_1 &= 0.0176 \\
z_2 &= 0.0121 \\
z_3 &= 0.9702
\end{aligned}$$

Kemudian menghitung komposisi kesetimbangan dengan perhitungan pada persamaan (8) dan persamaan (9). Setelah dilakukan solver untuk mendapatkan nilai minimal F2 pada persamaan (10) dan memenuhi syarat persamaan (11), (12) dan (13) dengan mengganti $\ln \gamma^a_1, \ln \gamma^b_1, \ln \gamma^a_2, \ln \gamma^b_2, \ln \gamma^a_3, \ln \gamma^b_3$, dan β dan didapatkan komposisi kesetimbangan yaitu :

$$x^a_1 = 0.2596$$

$$x_2^a = 0.4536$$

$$x_3^a = 0.2869$$

$$x_1^b = 0.0134$$

$$x_2^b = 0.0175$$

$$x_3^b = 0.9691$$

Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan

Untuk menghitung nilai objection function (OF) dengan memasukkan data eksperimen:

$$x_{11}^a = 0,3773$$

$$x_{12}^a = 0,3565$$

$$x_{13}^a = 0,2662$$

$$x_{21}^b = 0,0349$$

$$x_{22}^b = 0,0375$$

$$x_{23}^b = 0,9276$$

Dan data hasil perhitungan:

$$x_1^a = 0.2596$$

$$x_2^a = 0.4536$$

$$x_3^a = 0.2869$$

$$x_1^b = 0.0134$$

$$x_2^b = 0.0175$$

$$x_3^b = 0.9691$$

Menggunakan persamaan (31)

$$OF = \sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2$$

Langkah selanjutnya yaitu menghitung RMSD dengan menggunakan persamaan :

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2}{6n}}$$

Sehingga didapatkan harga RMSD sebesar 4.27 %.

6.2 Perhitungan Menggunakan Persamaan UNIQUAC

Berikut adalah contoh perhitungan prediksi kesetimbangan dengan model NRTL untuk sampel Eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH pada suhu 303.15 K. Diketahui dari data eksperimen sampel 1:

$$x_1^a = 0,3773$$

$$x_2^a = 0,3565$$

$$x_3^a = 0,2662$$

$$x_1^b = 0,0349$$

$$x_2^b = 0,0375$$

$$x_3^b = 0,9276$$

Ditetapkan harga $R=8.314$; $T=303.15$ K

Langkah pertama yaitu trial harga u_{ij} dan u_{ji} sehingga didapatkan nilai τ_{ij} dan τ_{ji} dengan persamaan (14) dan (15) sehingga diperoleh :

Komponen	τ_{ij}	τ_{ji}
1-2	0.7517	0.2748
1-3	0.6172	0.3486
2-3	0.8367	0.7670

Diketahui data parameter luasan dan volume:

$$r_1 = 6.3843$$

$$r_2 = 9.1945$$

$$r_3 = 8.078$$

$$q_1 = 4.924$$

$$q_2 = 7.364$$

$$q_3 = 7.468$$

Kemudian dihitung nilai l_i , ϕ_i , dan θ_i menggunakan persamaan (16), (17), dan (18).

$$l_1 = 1.9172$$

$$l_2 = 0.958$$

$$l_3 = -4.028$$

$$\phi_1^a = 0.3073$$

$$\phi_2^a = 0.4183$$

$$\phi_3^a = 0.2744$$

$$\phi_1^b = 0.0276$$

$$\begin{aligned}\phi_2^b &= 0.0428 \\ \phi_3^b &= 0.9296 \\ \theta_1^a &= 0.2871 \\ \theta_2^a &= 0.4057 \\ \theta_3^a &= 0.3072 \\ \theta_1^b &= 0.0233 \\ \theta_2^b &= 0.0374 \\ \theta_3^b &= 0.9393\end{aligned}$$

Langkah selanjutnya adalah menghitung $\ln \gamma_i$ untuk fase atas dan bawah dengan menggunakan persamaan (22) didapatkan:

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1^a &= 4.2449 \\ \ln \gamma_2^a &= -0.2316 \\ \ln \gamma_3^a &= 0.7847 \\ \ln \gamma_1^b &= 8.2766 \\ \ln \gamma_2^b &= 3.4710 \\ \ln \gamma_3^b &= -0.1375\end{aligned}$$

Selanjutnya meminimalkan nilai F1 dengan persamaan (16) sehingga didapatkan parameter interaksi u_{ij} dan u_{ji} yang sesuai yaitu :

Komponen	a_{ij}	a_{ji}
1-2	86.5183	391.6348
1-3	146.2934	319.4810
2-3	54.0379	80.4171

Setelah itu melakukan trial $\ln \gamma_1^a, \ln \gamma_1^b, \ln \gamma_2^a, \ln \gamma_2^b, \ln \gamma_3^a, \ln \gamma_3^b$, dan β . Kemudian menghitung K_i dengan persamaan (24)

$$K_i = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a}$$

$$K_1 = 56.3552$$

Dengan cara yang sama didapatkan :

$$K_2 = 40.5526$$

$$K_3 = 0.3976$$

Dari data awal diketahui:

$$z_1 = 0.0176$$

$$z_2 = 0.0121$$

$$z_3 = 0.9702$$

Kemudian menghitung komposisi kesetimbangan dengan perhitungan persamaan (25) dan persamaan (26). Setelah dilakukan solver untuk mendapatkan nilai minimal F2 dengan persamaan (27) dan memenuhi syarat persamaan (28), (29), dan (30) dengan mengganti $\ln \gamma_1^a, \ln \gamma_1^b, \ln \gamma_2^a, \ln \gamma_2^b, \ln \gamma_3^a, \ln \gamma_3^b$, dan β dan didapatkan komposisi kesetimbangan yaitu :

$$x_1^a = 0.2834$$

$$x_2^a = 0.4402$$

$$x_3^a = 0.2765$$

$$x_1^b = 0.0050$$

$$x_2^b = 0.0109$$

$$x_3^b = 0.9841$$

Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan

Untuk menghitung nilai objection function (OF) dengan memasukkan data eksperimen:

$$x_1^a = 0,3773$$

$$x_2^a = 0,3565$$

$$x_3^a = 0,2662$$

$$x_1^b = 0,0349$$

$$x_2^b = 0,0375$$

$$x_3^b = 0,9276$$

Dan data hasil perhitungan

$$x_1^a = 0.2834$$

$$x_2^a = 0.4402$$

$$x_3^a = 0.2765$$

$$x_1^b = 0.0050$$

$$x_2^b = 0.0109$$

$$x_3^b = 0.9841$$

Menggunakan persamaan (31):

$$OF = \sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2$$

Setelah mendapatkan parameter, langkah selanjutnya yaitu menghitung RMSD dengan menggunakan persamaan (32):

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2}{6n}}$$

Sehingga didapatkan harga RMSD sebesar 7.09 %.

Tabel A.3 Fitting Parameter Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3)
Menggunakan Model NRTL pada Temperatur 303.15 K dengan Parameter Temperatur 303.15 K

a_{12}	a_{21}	a_{13}	a_{31}	a_{23}	a_{32}
16459.7240	8734.9303	2976.9221	1293.5470	2144.0606	437.1070

Komp	τ_{ij}	τ_{ji}	G_{ij}	G_{ji}	α
1 dan 2	27.3254	14.5012	0.0042	0.0550	
1 dan 3	4.9421	2.1475	0.3722	0.6509	0,2
2 dan 3	3.5594	0.7257	0.4907	0.8649	

Sample	x_1^a	x_2^a	x_3^a	x_1^b	x_2^b	x_3^b	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$
1	0.3773	0.3565	0.2662	0.0349	0.0375	0.9276	2.0866	0.6855	1.5774	5.0492	3.9405	0.0061
2	0.2925	0.4348	0.2728	0.0077	0.0030	0.9893	2.3873	0.6244	1.4377	5.2951	4.2500	0.0002
3	0.3868	0.3392	0.2740	0.0042	0.0030	0.9928	2.0754	0.7371	1.5396	5.3268	4.2555	0.0001
4	0.2058	0.5636	0.2306	0.0297	0.0120	0.9583	2.7047	0.4058	1.6153	5.1008	4.1432	0.0024
5	0.0176	0.6765	0.3058	0.0330	0.0356	0.9314	5.5620	0.5319	1.1564	5.0663	3.9580	0.0054
6	0.0137	0.6839	0.3025	0.0346	0.0338	0.9316	5.6996	0.5186	1.1765	5.0529	3.9689	0.0055
7	0.0115	0.6895	0.2990	0.0179	0.0195	0.9626	5.7853	0.5064	1.1957	5.2030	4.1076	0.0016
8	0.0136	0.6519	0.3344	0.0329	0.0360	0.9311	5.5891	0.6229	1.0282	5.0672	3.9556	0.0055
9	0.0103	0.7101	0.2796	0.0251	0.0273	0.9476	5.9180	0.4470	1.2968	5.1383	4.0354	0.0031
10	0.0116	0.6819	0.3065	0.0147	0.0178	0.9675	5.7501	0.5298	1.1589	5.2313	4.1259	0.0012
11	0.0000	0.7424	0.2576	0.0000	0.0148	0.9852	6.4872	0.3790	1.4321	5.3644	4.1742	0.0003
12	0.6971	0.0000	0.3029	0.0344	0.0000	0.9656	1.0376	2.3333	1.8244	5.0630	4.2271	0.0023

Tabel A.4 Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) Menggunakan Model NRTL pada Temperatur 303.15 K dengan Parameter Temperatur 303.15 K

Sample	z_1	z_2	z_3	β	K_1	K_2	K_3
1	0.0176	0.0121	0.9702	0.1019	12.3803	22.2331	0.2517
2	0.0177	0.0121	0.9702	0.0165	39.1713	37.2707	0.2627
3	0.0176	0.0120	0.9704	0.0303	91.6935	32.2227	0.2631
4	0.0173	0.0119	0.9708	0.0000	6.0525	40.1383	0.1978
5	0.0169	0.0116	0.9715	0.0376	0.3921	31.8759	0.3244
6	0.0168	0.0115	0.9717	0.0344	0.3880	32.3959	0.3187
7	0.0162	0.0111	0.9727	0.0000	0.7468	39.8485	0.3112
8	0.0158	0.0109	0.9733	0.0315	0.4715	28.6943	0.3726
9	0.0136	0.0094	0.9770	0.0000	0.4168	38.8061	0.2805
10	0.0125	0.0086	0.9789	0.0000	0.8853	40.1014	0.3233
11	0.0000	0.0770	0.9230	0.0831	0.3254	44.4872	0.2389
12	0.1084	0.0000	0.8916	0.1406	56.0051	6.6446	0.1617

Tabel A.5 Fitting Parameter dan Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) Menggunakan Model NRTL pada Temperatur 303.15 K dengan Parameter Temperatur 303.15 K

Sample	x_1^a calc	x_2^a calc	x_3^a calc	x_1^b calc	x_2^b calc	x_3^b calc	F_1	F_2	F_3	OF
1	0.2596	0.4536	0.2869	0.0134	0.0175	0.9691	0.3387	1.0051	0.1043	-0.0938183
2	0.1889	0.5010	0.3102	0.0103	0.0133	0.9763	0.5297	1.8687	0.0222	-0.0789046
3	0.3544	0.3686	0.2770	0.0137	0.0109	0.9754	1.6399	1.4553	0.0635	-0.0685385
4	0.3530	0.4686	0.1784	0.0322	0.0112	0.9567	0.2121	0.0128	0.0355	0.0123516
5	0.0179	0.6769	0.3052	0.0294	0.0220	0.9486	0.0170	0.2330	0.0014	0.0177069
6	0.0157	0.6833	0.3010	0.0299	0.0217	0.9484	0.0799	0.1958	0.0021	0.0213626
7	0.0097	0.6212	0.3691	0.0174	0.0170	0.9656	0.0193	0.0012	0.0006	-0.0611068
8	0.0174	0.6505	0.3320	0.0294	0.0232	0.9474	0.1278	0.1900	0.0000	0.0327487
9	0.0128	0.6478	0.3394	0.0280	0.0179	0.9541	0.0123	0.1098	0.0053	-0.0473959
10	0.0081	0.6098	0.3821	0.0137	0.0167	0.9696	0.0788	0.0025	0.0001	-0.0663886
11	0.0000	0.7423	0.2577	0.0000	0.0167	0.9833	0.0000	0.0145	0.0082	-0.0242947

Sample	x_1^a calc	x_2^a calc	x_3^a calc	x_1^b calc	x_2^b calc	x_3^b calc	F_1	F_2	F_3	OF
12	0.6953	0.0000	0.3047	0.0124	0.0000	0.9876	1.0359	0.0000	0.4393	-0.1643858
RMSD=4.27%										

Tabel A.6 Fitting Parameter Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) Menggunakan Model UNIQUAC pada Temperatur 303.15 K dengan Parameter Temperatur 303.15 K

a_{12}	a_{21}	a_{13}	a_{31}	a_{23}	a_{32}
86.5183	391.6348	146.2934	319.4810	54.0379	80.4171

Komponen	τ_{ij}	τ_{ji}	Komponen	r_i	q_i	l_i
1 dan 2	0.7517	0.2748	Eugenol	6.3843	4.924	1.9172
1 dan 3	0.6172	0.3486	β -Caryophyllene	9.1945	7.364	0.958
2 dan 3	0.8367	0.7670	Larutan NaOH	8.078	7.468	-4.028

Sample	x_1^a	x_2^a	x_3^a	x_1^b	x_2^b	x_3^b	ϕ_1^a	ϕ_2^a	ϕ_3^a	ϕ_1^b	ϕ_2^b	ϕ_3^b
1	0.3773	0.3565	0.2662	0.0349	0.0375	0.9276	0.3073	0.4183	0.2744	0.0276	0.0428	0.9296
2	0.2925	0.4348	0.2728	0.0077	0.0030	0.9893	0.2314	0.4955	0.2731	0.0061	0.0034	0.9905
3	0.3868	0.3392	0.2740	0.0042	0.0030	0.9928	0.3166	0.3997	0.2837	0.0033	0.0034	0.9933
4	0.2058	0.5636	0.2306	0.0297	0.0120	0.9583	0.1572	0.6199	0.2229	0.0236	0.0137	0.9627
5	0.0176	0.6765	0.3058	0.0330	0.0356	0.9314	0.0128	0.7066	0.2806	0.0261	0.0407	0.9332
6	0.0137	0.6839	0.3025	0.0346	0.0338	0.9316	0.0099	0.7131	0.2771	0.0274	0.0386	0.9340
7	0.0115	0.6895	0.2990	0.0179	0.0195	0.9626	0.0083	0.7181	0.2736	0.0142	0.0222	0.9637
8	0.0136	0.6519	0.3344	0.0329	0.0360	0.9311	0.0099	0.6825	0.3076	0.0260	0.0410	0.9329
9	0.0103	0.7101	0.2796	0.0251	0.0273	0.9476	0.0074	0.7375	0.2551	0.0198	0.0312	0.9490
10	0.0116	0.6819	0.3065	0.0147	0.0178	0.9675	0.0084	0.7109	0.2807	0.0117	0.0203	0.9681
11	0.0000	0.7424	0.2576	0.0000	0.0148	0.9852	0.0000	0.7664	0.2336	0.0000	0.0168	0.9832
12	0.6971	0.0000	0.3029	0.0344	0.0000	0.9656	0.6452	0.0000	0.3548	0.0274	0.0000	0.9726

Tabel A.7 Fitting Parameter Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) Menggunakan Model UNIQUAC pada Temperatur 303.15 K dengan Parameter Temperatur 303.15 K

Sample	θ_1^a	θ_2^a	θ_3^a	θ_1^b	θ_2^b	θ_3^b	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$
1	0.2871	0.4057	0.3072	0.0233	0.0374	0.9393	4.2449	-0.2316	0.7847	8.2766	3.4710	-0.1375
2	0.2156	0.4794	0.3050	0.0051	0.0029	0.9920	5.1487	-0.3612	0.6702	8.6835	3.9675	-0.0305
3	0.2954	0.3873	0.3173	0.0027	0.0030	0.9943	4.1438	-0.1703	0.7694	8.7373	3.9981	-0.0176
4	0.1472	0.6027	0.2501	0.0198	0.0119	0.9683	6.2372	-0.5039	0.8954	8.3547	3.7105	-0.1104
5	0.0118	0.6776	0.3106	0.0220	0.0356	0.9424	9.0006	0.3802	1.1861	8.3045	3.5006	-0.1312
6	0.0091	0.6841	0.3068	0.0231	0.0337	0.9432	9.0768	0.3962	1.2231	8.2813	3.5017	-0.1353
7	0.0077	0.6892	0.3031	0.0119	0.0193	0.9688	9.1210	0.4009	1.2504	8.5292	3.7512	-0.0757
8	0.0091	0.6518	0.3391	0.0219	0.0359	0.9422	9.0309	0.4858	1.0905	8.3062	3.4989	-0.1309
9	0.0069	0.7097	0.2834	0.0167	0.0272	0.9561	9.1722	0.3586	1.3419	8.4221	3.6301	-0.1030
10	0.0078	0.6816	0.3107	0.0098	0.0176	0.9726	9.1075	0.4201	1.2178	8.5766	3.7912	-0.0640

Sample	θ_1^a	θ_2^a	θ_3^a	θ_1^b	θ_2^b	θ_3^b	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$
11	0.0000	0.7397	0.2603	0.0000	0.0146	0.9854	6.8412	0.3766	1.5034	0.0000	3.9431	-0.0090
12	0.6028	0.0000	0.3972	0.0230	0.0000	0.9770	6.6562	0.0000	2.0395	8.2868	0.0000	-0.1181

Tabel A.8 Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) Menggunakan Model UNIQUAC pada Temperatur 303.15 K dengan Parameter Temperatur 303.15 K

Sample	z_1	z_2	z_3	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$	β	K_1	K_2	K_3
1	0.0176	0.0121	0.9702	4.2449	-0.2316	0.7847	8.2766	3.4710	-0.1375	0.1248	35.9637	37.0771	0.2418
2	0.0177	0.0121	0.9702	5.1487	-0.3612	0.6702	8.6835	3.9675	-0.0305	0.0222	22.1353	66.6222	0.3220
3	0.0176	0.0120	0.9704	4.1438	-0.1703	0.7694	8.7373	3.9981	-0.0176	0.0301	59.0870	57.7597	0.2583
4	0.0173	0.0119	0.9708	6.2372	-0.5039	0.8954	8.3547	3.7105	-0.1104	0.0078	6.0989	60.5159	0.2854
5	0.0169	0.0116	0.9715	9.0006	0.3802	1.1861	8.3045	3.5006	-0.1312	0.0257	0.5203	23.0308	0.3155
6	0.0168	0.0115	0.9717	9.0768	0.3962	1.2231	8.2813	3.5017	-0.1353	0.0215	0.4775	22.8435	0.3077
7	0.0162	0.0111	0.9727	9.1210	0.4009	1.2504	8.5292	3.7512	-0.0757	0.0000	0.5698	28.8648	0.3102

Sample	z_1	z_2	z_3	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$	β	K_1	K_2	K_3
8	0.0158	0.0109	0.9733	9.0309	0.4858	1.0905	8.3062	3.4989	-0.1309	0.0180	0.5110	20.7657	0.3485
9	0.0136	0.0094	0.9770	9.1722	0.3586	1.3419	8.4221	3.6301	-0.1030	0.0000	0.4948	26.9182	0.2817
10	0.0125	0.0086	0.9789	9.1075	0.4201	1.2178	8.5766	3.7912	-0.0640	0.0000	0.6015	29.3711	0.3214
11	0.0000	0.0770	0.9230	6.8412	0.3766	1.5034	0.0000	3.9431	-0.0090	0.0777	0.0011	35.3919	0.2204
12	0.1084	0.0000	0.8916	6.6562	0.0000	2.0395	8.2868	0.0000	-0.1181	0.0000	5.1070	1.0000	0.1156

Tabel A.9 Perhitungan Komposisi Untuk Sistem Eugenol (1) + β -Caryophyllene (2) + Larutan NaOH (3) Menggunakan Model UNIQUAC pada Temperatur 303.15 K dengan Parameter Temperatur 303.15 K

Sample	x_1^a calc	x_2^a calc	x_3^a calc	x_1^b calc	x_2^b calc	x_3^b calc	F_1	F_2	F_3	OF
1	0.2834	0.4402	0.2765	0.0050	0.0109	0.9841	2.7262	2.1030	0.1063	0.1245028
2	0.2260	0.4820	0.2919	0.0066	0.0064	0.9871	0.0102	0.4406	0.3455	0.2004619
3	0.4086	0.3146	0.2769	0.0041	0.0049	0.9910	0.0038	0.3096	0.2506	0.1776473
4	0.2609	0.5327	0.2064	0.0314	0.0079	0.9607	0.0331	0.1325	0.1752	0.1459863
5	0.0146	0.6784	0.3070	0.0293	0.0299	0.9408	0.0049	0.0313	0.0415	-0.0266533

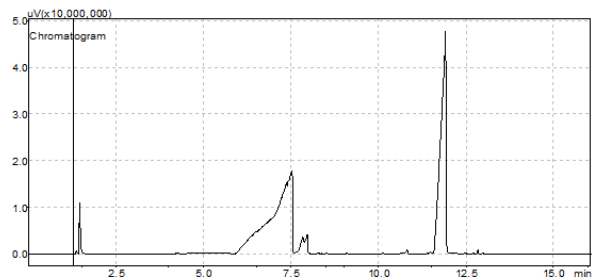
Sample	X_1^a calc	X_2^a calc	X_3^a calc	X_1^b calc	X_2^b calc	X_3^b calc	F_1	F_2	F_3	OF
6	0.0134	0.6842	0.3023	0.0298	0.0307	0.9396	0.0179	0.0096	0.0545	-0.0290804
7	0.0097	0.4833	0.5070	0.0174	0.0170	0.9656	0.0220	0.0469	0.0246	-0.2350384
8	0.0142	0.6519	0.3339	0.0293	0.0320	0.9387	0.0239	0.0135	0.0390	-0.0276474
9	0.0132	0.4719	0.5149	0.0280	0.0179	0.9541	0.0198	0.0002	0.0503	-0.2604131
10	0.0080	0.4869	0.5050	0.0137	0.0167	0.9696	0.0858	0.0757	0.0175	-0.2246856
11	0.0000	0.7422	0.2578	0.0000	0.0210	0.9790	0.0000	0.1220	0.0293	-0.0447575
12	0.5536	0.0000	0.4464	0.1084	0.0000	0.8916	1.8962	0.0000	0.9967	-0.3433079
									RMSD (%)	7,09

LAMPIRAN

Sample Information

Analysis Date & Time : 6/25/2018 12:25:29 PM
 User Name : Admin
 Sample Name : 0.2 M Atas
 Data Name : F:\THERMO\nico ayu\gc pagi baru\0.2 M Atas
 Method Name : C:\Document and Settings\Administrator\My Documents\THERMO\methodcoba
 Report Name : C:\GCsolution\Data\Project\Laporan Hasil Analisis.gcr

Chromatogram 0.2 M Atas F:\THERMO\nico ayu\gc pagi baru\0.2 M Atas.gcd



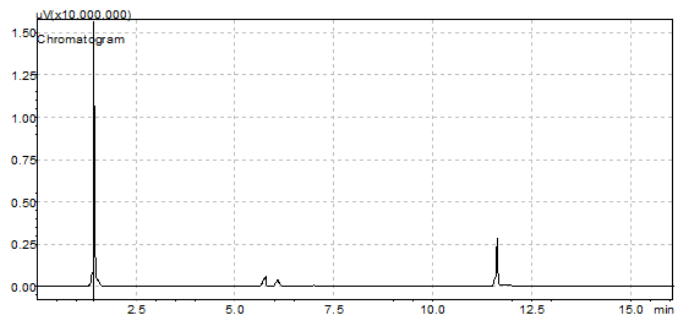
Peak Table – Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units	Name
1	1.449	289484.2	11019284	0.000		
2	7.361	698086012.1	15355199	0.000		
3	11.915	494902040.9000	47754260	0.000		

Gambar B-1. Analisa GC pada sistem Eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH Fasa Organik

Sample Information

Analysis Date & Time : 6/25/2018 1:05:12 PM
 User Name : Admin
 Sample Name : 0.4 M Bawah
 Data Name : F:\THERMO\nico ayu\gc pagi baru\0.4 M Bawah
 Method Name : C:\Document and Settings\Administrator\My Documents\THERMO\methodcoba
 Report Name : C:\GCsolution\Data\Project\Laporan Hasil Analisis.gcr
 Chromatogram 0.4 M Bawah F:\THERMO\nico ayu\gc pagi baru\0.4 M Bawah.gcd



Peak Table -- Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units	Name
1	1.431	53720967.5	14773666	0.000		
2	7	1524309.4	77196.6	0.000		
3	11.627	25826945.4	2857147	0.000		

Gambar B-1. Analisa GC pada sistem Eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH Fasa Aqueous

JAWABAN DAN REVISI ATAS PERTANYAAN DAN KOMENTAR PENGUJI

1. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA

- 1). Diagram Ternern dijelaskan lebih komprehensif.
 - Penjelasan mengenai diagram ternern yang terbentuk sudah ditambahkan di halaman 41.
- 2). Daftar pustaka dilengkapi.
 - Literatur yang digunakan sudah ditambahkan ke dalam daftar pustaka.
- 3). Penentuan nilai r dan q untuk larutan NaOH?
 - Penjelasan nilai r dan q untuk larutan NaOH didapatkan dari penjumlahan nilai r dan q dari masing-masing ion Na^+ dan OH^- ditambahkan di halaman 44.

2. Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M.Eng.

- 1). Koreksi kesimpulan harus sama dengan PPT.
 - Kesimpulan sudah disamakan dengan PPT.
- 2). Gambar IV.1 dan gambar lain supaya sesuai antara laporan dan PPT.
 - Untuk gambar di laporan sudah direvisi agar sama dengan di PPT.
- 3). Notasi D dan S supaya lebih dijelaskan.
 - Notasi D dan S diberi penjelasan yang lebih rinci pada halaman 51-55

2. Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.

- 1). Treyball diagram ternern apakah bisa disimpulkan sebagai tipe II?

- Setelah dilakukan penambahan data, maka dapat terbentuk treybal tipe II.
- 2). Pada diagram ternary tidak dapat diidentifikasi untuk tiap molar NaOH.
- Pada gambar 4.1, tiap molaritas diberi simbol yang berbeda agar dapat dibedakan antar molar NaOH
- 3). Data korelasi ditampilkan dengan data di eksperimen.
- Data korelasi dan eksperimen sudah dijadikan satu gambar. (Gambar 4.4 dan gambar 4.5)
- 4). Analisa komposisi X_3 , apakah air atau NaOH?
- X_3 menunjukkan fraksi mol air, karena NaOH tidak dapat terbaca oleh Gas Chromatography. (halaman 39)

BIODATA PENULIS



Nicholas Nehemia, lahir di Bekasi, 03 September 1995. Penulis menempuh pendidikan formal yang dimulai di SDK Karitas 3 Surabaya (2002-2008), dilanjutkan sekolah menengah pertama di SMPK Petra 1 (2008-2011), kemudian dilanjutkan pendidikan menengah atas di SMAK Petra 1 (2011–2014). Penulis melanjutkan ke jenjang perguruan tinggi dengan mengambil jurusan S1 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Jurusan Teknik Kimia pada tahun 2014. Pada akhir studi penulis memilih Termodinamika untuk menyelesaikan tugas akhir dan skripsi. Bersama partner dan dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng dan Annas Wiguno S.T.,M.T. Penulis berhasil menyelesaikan Pra-Desain Pabrik “Terminal Regasifikasi LNG dan *Storage Unit*” dan skripsi berjudul “Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternary Eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik”. Penulis berhasil menyelesaikan pendidikan tingginya pada tahun 2018.

Email : nicholas.nehemia95@gmail.com

BIODATA PENULIS



Luh Ayu Maharani Wiyasa lahir pada tanggal 17 Maret 1996 di kota Surabaya, Jawa Timur dan merupakan anak ke-1 dari 2 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan menengahnya di SMP YPWKS Cilegon dan SMA Negeri 1 Cilegon. Pada tahun 2014, penulis mulai melanjutkan pendidikan S1 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Fakultas Teknologi Industri, Program Studi Teknik Kimia, sampai dengan terselesaikannya buku ini. Penulis menjalani kerja praktek di PT. Chandra Asri Petrochemical, Cilegon. Dan pada akhir studinya, Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia dipilih untuk pengerjaan tugas akhir. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain Pabrik “Terminal Regasifikasi LNG dan *Storage Unit*” dan skripsi yang berjudul “Keseimbangan Cair-Cair Sistem Ternary Eugenol + β -Caryophyllene + Larutan NaOH pada Temperatur 303,15 K dan Tekanan Atmosferik” dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. dan Annas Wiguno, S.T., M.T. Penulis berhasil menyelesaikan pendidikan tingginya pada tahun 2018. Apabila ada kritik dan saran yang membangun tentang penelitian ini, maka pembaca dapat menghubungi penulis via email : luhayumhrn@gmail.com.